

SÉRIE A, N° 822.

N° D'ORDRE :

1617

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Marius PICON,

Préparateur de l'Ecole de Pharmacie de Paris,

Lauréat de l'Institut

1^{re} THÈSE. — DE L'ACTION DE L'ACÉTYLÈNE MONOSODÉ SUR
LES CARBURES D'HYDROGÈNE MONOHALOGÉNÉS.

2^e THÈSE. — DÉTERMINATION DES CON-TANTES CRITIQUES ;
APPLICATION A L'ALLYLÈNE.

Soutenues le *5 juillet* juin 1919, devant la Commission d'examen

MM. HALLER, *Président.*

LEDUC, } *Examineurs.*
BLAISE. }

PARIS

IMPRIMERIE TYPOGRAPHIQUE A. DAVY

32, RUE MADAME

1919



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 822.

N° D'ORDRE :

1617

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Marius PICON,

Préparateur de l'Ecole de Pharmacie de Paris,
Lauréat de l'Institut

1^{re} THÈSE. — DE L'ACTION DE L'ACÉTYLÈNE MONOSODÉ SUR
LES CARBURES D'HYDROGÈNE MONOHALOGÉNÉS.

2^e THÈSE. — DÉTERMINATION DES CONSTANTES CRITIQUES ;
APPLICATION A L'ALLYLÈNE.

Soutenues le *5 juillet* juin 1919, devant la Commission d'examen

MM. HALLER, *Président.*
LEDUC, } *Examineurs.*
BLAISE. }

PARIS

IMPRIMERIE TYPOGRAPHIQUE A. DAVY

52, RUE MADAME

1919



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... **P. Appell**, *Professeur* Mécanique analytique et Mécan. céleste.

Professeurs honoraires. { **P. Puiseux**.....
Vélain.....

	Lippmann	Physique.
	Bouty	Physique.
	Boussinesq	Phys. mathém. et calcul des probabilités.
	Picard	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	Y. Delage	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
	G. Bonnier	Botanique.
	Kœnigs	Mécanique physique et expérimentale.
	Goursat	Calcul différentiel et calcul intégral.
	Haller	Chimie organique.
	Joannis	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	Janet	Physique —
	Wallerant	Minéralogie.
	Andoyer	Astronomie.
	Painlevé	Mécanique rationnelle.
	Haug	Géologie.
	Houssay	Zoologie.
	H. le Chatelier	Chimie.
	Gabriel Bertrand	Chimie biologique.
<i>Professeurs</i>	Mme P. Curie	Physique générale.
	Cauellery	Zoologie, (Evolution des êtres organisés).
	C. Chabrie	Chimie appliquée.
	G. Urbain	Chimie.
	E. Borel	Théorie des fonctions.
	Marchis	Aviation.
	Jean Perrin	Chimie physique.
	G. Pruvot	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
	Matruchot	Botanique.
	Abraham	Physique.
	Cartan	Calcul différentiel et calcul intégral.
	Cl. Guichard	Géométrie supérieure.
	Molliard	Physiologie végétale.
	Lebesgue	Application de l'analyse à la géométrie.
	Lapicque	Physiologie.
	Gentil	Géographie physique.
	N	Mathématiques générales.
	N	Histologie.
	Leduc	Physique.
	Michel	Minéralogie.
	Hérouard	Zoologie.
<i>Professeurs-adjoints</i>	Léon Bertrand	Géologie.
	Rémy Perrier	Zoologie (Enseignement P. C. N.)
	Cotton	Physique.
	Lespieau	Chimie.
	Sagnac	Physique (Enseignement P. C. N.).
	Perez	Zoologie (Evolution des êtres organisés).

Secrétaire..... **D. Tombeck**.....

A MA FEMME

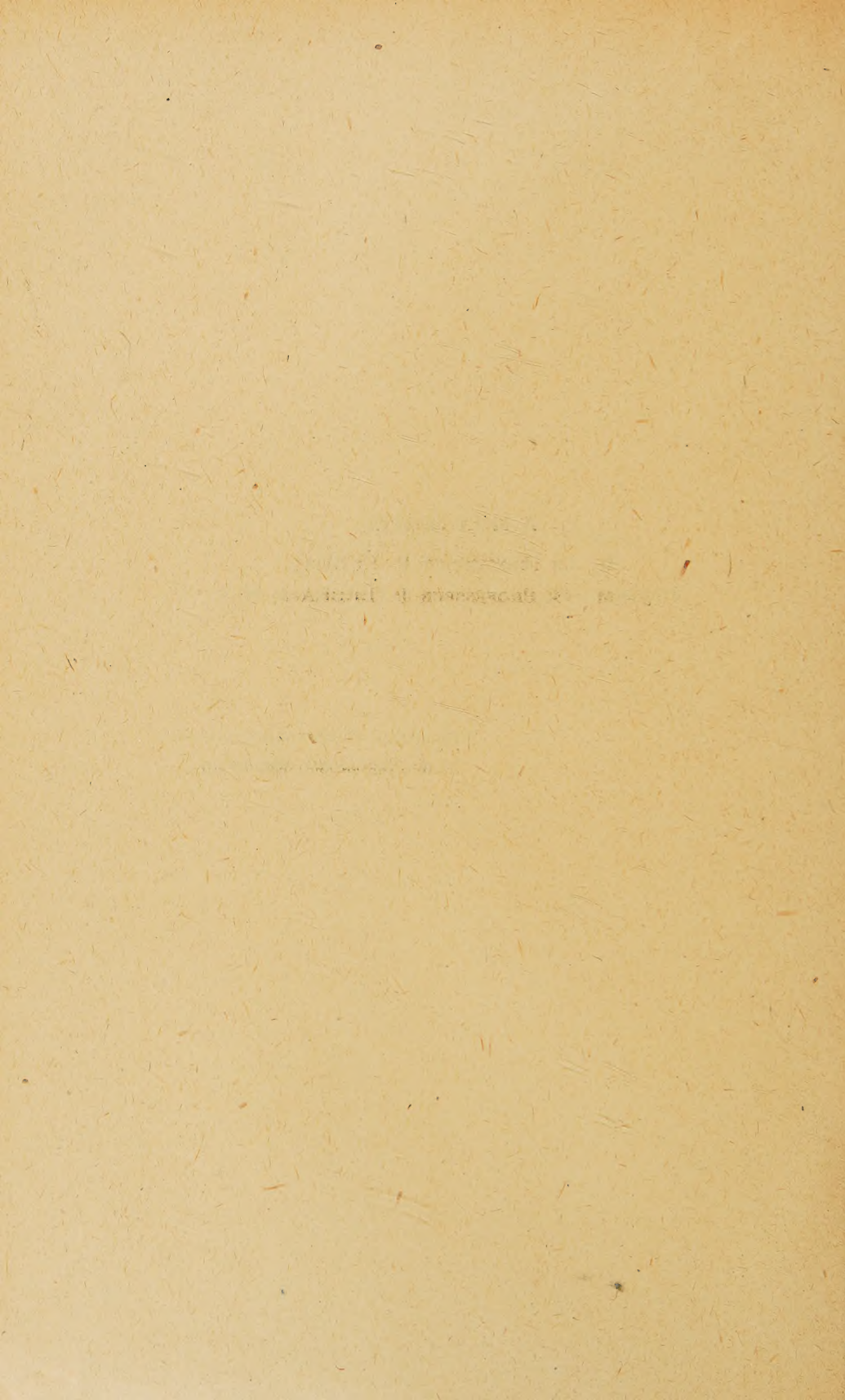
A MON PÈRE ET A MA MÈRE

A MON MAITRE

M. LE PROFESSEUR P. LEBEAU

Professeur à l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Paris

*Témoignage de profonde gratitude
et de respectueux dévouement.*



INTRODUCTION

La préparation des carbures acétyléniques vrais est une opération délicate en chimie organique. Les modes d'obtention actuellement connus de ces composés reviennent à créer dans la molécule d'un carbure, une triple liaison sur les deux atomes de carbone terminaux. Cette fonction non saturée $R - C \equiv CH$ est obtenue en enlevant au moyen de réactifs énergiques tels que la potasse alcoolique une molécule d'halogène à des dérivés halogénés des carbures d'hydrogène.

Dans un travail fait en collaboration avec M. le professeur Lebeau (1) nous avons indiqué qu'il était possible de fixer à l'extrémité d'une chaîne carbonée une fonction acétylénique en faisant réagir l'acétylène monosodé sur les dérivés monohalogénés des carbures d'hydrogène en présence d'ammoniac liquéfié.

Cette nouvelle réaction fournissant à basse température des carbures purs et avec des rendements presque théoriques méritait d'être étudiée au point de vue de sa généralisation. M. le professeur Lebeau a bien voulu nous confier le soin de poursuivre cette étude et de déterminer quels pouvaient être les différents carbures d'hydrogène ou plus exactement leurs dérivés monohalogénés susceptibles d'être transformés en carbures acétyléniques vrais.

Au cours de ce travail où les réactions ont été effectuées dans le gaz ammoniac liquéfié nous avons en outre été conduits à préciser l'action exercée par ce liquide sur les carbures halogénés utilisés.

Nous exposerons nos recherches dans l'ordre suivant :

CHAPITRE PREMIER. — Historique de l'acétylène monosodé.

CHAPITRE II. — Préparation et purification des matières premières.

CHAPITRE III. — Action de l'ammoniac liquide sur les dérivés halogénés.

(1) LEBEAU et PICON, *Comptes Rendus*, tome 156, p. 1077, 1913.

CHAPITRE IV. — Action de l'acétylène monosodé sur les carbures d'hydrogène monohalogénés.

CHAPITRE V. — Propriétés des carbures acétyléniques vrais et des carbures éthyléniques obtenus dans l'action de l'acétylène monosodé sur les dérivés monohalogénés.

CHAPITRE VI. — Exposé général des résultats obtenus.

Ces recherches ont été effectuées à l'Ecole Supérieure de Pharmacie dans le laboratoire de M. le professeur Lebeau. Je suis heureux d'exprimer ici à mon éminent maître ma vive reconnaissance et mon affectueux dévouement. Depuis plus de neuf années que je suis son élève, ce sont les conseils, les connaissances et la vérité scientifique que je n'ai cessé de trouver près de lui, qui m'ont permis de poursuivre ce travail.

CHAPITRE PREMIER

Historique de l'acétylène monosodé

Les travaux relatifs à l'acétylène monosodé sont très peu nombreux.

L'existence de ce composé a été signalée la première fois par Berthelot (1) en 1866. Ce savant indiqua que l'action de l'acétylène sur le sodium chauffé doucement donne lieu à la substitution dans la molécule de l'acétylène, d'un atome d'hydrogène par un atome de sodium. Il se forme donc le composé C^2NaH en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène ; on retrouve en effet ce gaz mêlé à un excès d'acétylène et à de l'éthylène engendré par l'action de l'hydrogène libéré sur l'acétylène.

En 1897, M. Matignon (2) a précisé le mode de préparation de ce dérivé sodé en indiquant qu'il prenait naissance par action de l'acétylène sur le sodium fondu maintenu à la température de 180° et qu'il y avait intérêt à ne pas dépasser celle de 190° . La préparation est du reste délicate et Berthelot de même que M. Matignon n'ont indiqué aucune des propriétés chimiques de ce nouveau corps.

En 1898, Moissan (3) fit une première publication sur l'action de l'acétylène sur le sodium. Il montrait que cette action était lente même en faisant varier la température et la pression. Dans une seconde note à l'Académie des Sciences (4) il indiqua un procédé relativement facile pour préparer l'acétylène monosodé : l'acétylène réagit en effet sur une solution de sodammonium dans l'ammoniac liquéfié à -40° pour donner de l'acétylène monosodé et de l'éthylène. Après avoir employé une quantité suffisante d'acétylène, on

(1) BERTHELOT. *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, tome 9, p. 385, 1866.

(2) MATIGNON. *Comptes Rendus*, tome 124, p. 775 et 1026, 1897.

(3) MOISSAN. *Comptes Rendus*, tome 126, p. 302, 1898.

(4) MOISSAN. *Comptes Rendus*, tome 127, p. 911, 1898.

laisse les gaz s'échapper pendant que l'appareil revient à la température ordinaire et le résidu est constitué par de l'acétylène monosodé. La formule de la réaction est la suivante :



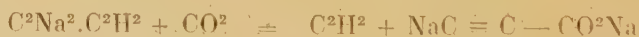
Le corps obtenu est très pur si on a opéré à l'abri de toute trace d'humidité. Le rendement est théorique.

Moissan attribua à ce composé la formule C^2Na^2 . C^2H^2 car par l'action de la chaleur dans le vide, il obtint de l'acétylène et du carbure de sodium C^2Na^2 . En outre, en faisant agir sur ce même corps de l'iode employé en léger excès et dissous dans de la benzine il ne se forma pas d'iodure de sodium mais de l'iodure de carbone soluble dans la benzine et un résidu de carbure de sodium C^2Na^2 .

Moissan étudia l'action de la chaleur, du chlore, du brome, de l'iode, de l'acide azotique, de l'eau, de l'alcool et de différents dissolvants neutres sur ce composé.

En 1903 (1) Moissan publiait un nouveau mode de formation de l'acétylène monosodé par l'action de l'acétylène sur l'hydruide de sodium. Toutefois, la réaction est lente et le procédé ne paraît pas susceptible de fournir un mode de préparation pratique.

La même année, Favorsky et son élève Skosarevsky (2) reprenant l'étude de l'action de l'iode sur l'acétylène monosodé montrèrent qu'il se formait de l'iodure de sodium et de l'éthylène triiodé C^2HI^3 . D'autre part, l'acide carbonique sec et liquéfié fournit en tube scellé et en présence de l'acétylène monosodé, le dérivé sodé de l'acide acétylène-monocarbonique avec un rendement de 75 0/0. La formule de Berthelot C^2NaH est compatible avec ce rendement $CH \equiv CNa + CO^2 = CH \equiv C - CO^2Na$ tandis que la formule de Moissan $C^2Na^2.C^2H^2$ ne prévoit qu'un rendement de 50 0/0, la moitié de l'acétylène étant régénérée.



La formule de Berthelot : C^2NaH reste donc la plus vraisemblable.

(1) MOISSAN. *Comptes Rendus*, tome 136, page 1522, 1903.

(2) FAVORSKY. *Journal Société Phys. Chim. Russe*, tome 35, page 710, 1903.

En collaboration avec M. le professeur Lebeau (1) nous avons étudié en 1913 l'action de l'acétylène monosodé sur les iodures alcooliques. C'était un nouveau mode de préparation des carbures acétyléniques vrais.

L'opération s'effectue en employant comme dissolvant l'ammoniac liquéfié. Pour préparer l'allylène, par exemple, on emploie l'iodure de méthyle qui réagit suivant l'équation



Avec M. le professeur Lebeau nous avons obtenu par ce procédé l'hexine normal et l'allylène.

C'est l'ensemble des résultats obtenus dans l'étude de la généralisation de cette réaction que nous allons maintenant exposer.

(1) LEBEAU et PICON. *Comptes Rendus*, tome 156, p. 1077, 1913.

CHAPITRE II

Préparation et purification des matières premières

I. — Dérivés halogénés

Nous avons pu utiliser un certain nombre de dérivés halogénés faciles à se procurer dans le commerce. Pour ces derniers, nous n'avons souvent eu qu'à les rectifier et à vérifier leurs constantes physiques.

Nous avons même employé l'iodure d'isoamyle commercial en tenant compte qu'il est en réalité un mélange d'iodure d'isoamyle et d'iodure d'amyle actif.

D'autres dérivés halogénés ont dû être préparés par nous. Nous donnerons les procédés de préparation que nous avons suivis, en les précisant.

Dans la plupart des cas, nous avons employé les dérivés iodés. Le procédé généralement décrit pour la préparation des iodures alcooliques est l'éthérification des alcools par l'action de l'iode et du phosphore rouge.

On éthérifie ainsi les alcools méthylique, éthylique, isobutylique et isoamylique. Le même réactif employé avec la glycérine sert à préparer l'iodure d'isopropyle.

L'éthérification d'un alcool par le gaz iodhydrique sec est utilisée généralement pour la préparation des iodures contenant un plus grand nombre d'atomes de carbone.

M. Blaise (1) dans la conférence qu'il a faite devant la Société Chimique de France en 1911, s'exprime ainsi sur la préparation des iodures alcooliques purs exempts d'alcools : « Jusqu'à et y compris l'iodure de propyle, les dérivés iodés peuvent être préparés par la méthode courante consistant à traiter les alcools correspondants par l'iode et le phosphore, ce dernier étant bien exempt d'acide phosphoreux.

(1) BLAISE. *Bulletin Société Chimique de France*, 4^e série, tome IX, page 9, 1911.

A partir des alcools en C^4 , ce procédé doit être rejeté ; il fournit, en effet, des iodures qui sont toujours souillés d'une certaine quantité d'alcool non transformé. Dans le cas des iodures en C^4 et C^5 , l'alcool peut être éliminé par agitation du dérivé halogéné avec de l'acide chlorhydrique concentré, mais à partir des iodures en C^6 cette purification est inefficace. Au surplus, lorsqu'on traite les alcools à poids moléculaire élevé et à chaîne ramifiée par l'iode et le phosphore, le rendement devient de plus en plus faible à mesure que le poids moléculaire augmente et, surtout, l'iodure alcoolique n'est jamais pur. Ceci tient, très probablement, à ce que les alcools sont partiellement déshydratés et transformés en carbures éthyléniques qui, fixant l'acide iodhydrique, donnent des iodures secondaires et tertiaires. Il existe, par contre, pour la transformation des alcools en iodures, un procédé bien ancien et parfait de tous points ; il consiste simplement à saturer l'alcool d'acide iodhydrique gazeux, dans les conditions indiquées par Möslinger (1876).

La transformation est intégrale, le rendement, par suite, quantitatif et l'iodure a le même degré de pureté que l'alcool employé. C'est ce procédé qu'il convient toujours d'employer à partir des alcools en C^5 ».

Enfin, M. Norris (1) dans un travail intitulé : *Sur les propriétés basiques du carbone* a montré que les alcools peuvent être éthérisés par simple ébullition avec les hydracides en solution aqueuse.

En général, la concentration du liquide acide doit être celle de la solution bouillant à point fixe. Pour les iodures on emploie toujours la solution aqueuse de densité 1,7 et en grand excès.

Le procédé que nous avons le plus souvent employé est l'éthérisation par l'acide iodhydrique gazeux.

IODURE D'AMYLE TERTIAIRE

L'alcool amylique tertiaire dont nous sommes partis, bouillait entre 98° et 102° , la moitié de l'alcool passant à cette dernière température. Le point d'ébullition admis est $102^\circ 5$.

L'éthérisation de cet alcool a déjà été faite par Wyschnegradsky (2) et Winogradow (3) en le traitant par l'acide iodhydrique. Ces deux auteurs n'indiquent ni le rendement ni les détails de l'opération.

(1) NORRIS. *American Chemical Journal*, tome 38, page 627, 1907.

(2) WYSCHNEGRADSKY. *Liebig's Annalen*, tome 190, p. 337.

(3) WINOGRADOW. *Liebig's Annalen*, tome 191, p. 131, 1878.

Préparation par l'acide iodhydrique gazeux. — Ainsi que l'a montré Winogradow, si l'acide iodhydrique se dissout bien à froid dans l'alcool amylique tertiaire, il ne produit pas d'éthérification, car, par l'action de l'eau on n'isole pas d'iodure. Il est nécessaire de chauffer pour produire l'éthérification. A cette fin, lorsque l'alcool a été saturé de gaz iodhydrique, nous avons chauffé au bain d'huile pendant 15 minutes à la température d'ébullition du liquide. Cette dernière opération peut aussi être remplacée par une simple distillation du mélange. Finalement, le liquide se sépare en deux couches, la plus légère est constituée par l'iodure et la plus lourde est formée par une solution saturée aqueuse d'acide iodhydrique. On pèse le ballon et on décante la couche inférieure. Le liquide ainsi séparé a été pesé et l'on a vérifié qu'il était soluble dans l'eau et constitué par une solution concentrée d'acide iodhydrique. L'iodure est ensuite décoloré par agitation avec une solution étendue de bisulfite de soude. Après lavage à l'eau, on le sèche sur des fragments de chlorure de calcium fondu puis on le rectifie.

Dans la préparation de l'iodure d'amylo tertiaire, nous avons employé 50 grammes d'alcool. Afin de le saturer d'acide iodhydrique, il faut employer non seulement la quantité voulue pour transformer l'alcool en iodure mais en plus, la quantité nécessaire à la saturation de l'eau produite pendant l'éthérification. En outre, un excès de 10 0/0 destiné à fournir le gaz permettant de chasser l'air contenu dans l'appareil.

Après décantation, on recueille 20 grammes de solution saturée d'acide iodhydrique provenant de l'eau formée dans l'éthérification de l'alcool et après lavage et rectification, 104 grammes d'iodure distillant de 124° à 125° sous la pression de 760 mm. soit un rendement de 92,5 0/0 (le point d'ébullition est de 124° à 125°, 127° à 129° suivant les auteurs). L'iodure contient 64,2 0/0 d'iode (théorie 64,11). Le dosage de l'halogène a été fait au moyen du sodammonium d'après la méthode de M. Chablay (1).

Préparation par le phosphore rouge et l'iode. — Le rendement est seulement de 50 0/0 et l'iodure n'a pas un point d'ébullition bien net. Il contient 63,2 0/0 d'iode (théorie 64,11 0/0).

L'acide iodhydrique fournit au contraire un rendement presque théorique (92,5 0/0) et on obtient un iodure très pur distillant à point fixe et contenant 64,2 0/0 d'iode.

(1) CHABLAY: Thèse de doctorat, *ès-sciences*, Paris, 1913, p. 61.

IODURE D'OCTYLE NORMAL PRIMAIRE. $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^6 - \text{CH}^2\text{I}$

L'alcool octylique commercial employé provenait de la réduction d'un éther de l'acide caprylique au moyen du sodium et de l'alcool. Nous l'avons rectifié à 93°5-94°5 sous 15 mm. de pression, puis nous avons traité 65 grammes soit une demi molécule de cet alcool par de l'acide iodhydrique gazeux. Le liquide obtenu a distillé complètement à 100° sauf les trois derniers grammes entre 101° et 103°. On a recueilli ainsi 100 grammes d'iodure soit un rendement de 90,8 0/0. La teneur en iode du produit est de 52,94 0/0 au lieu de 52,91 0/0 comme l'indique la théorie (dosage d'iode fait au moyen du sodammonium).

IODURE DE CAPRYLE. $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^6 - \text{CHI} - \text{CH}^3$
(Octylique secondaire).

L'alcool caprylique dont nous disposions passait à la distillation entre 174° et 178°. Divers auteurs indiquent 177°6 à 177°8 ou 179°5 comme point d'ébullition de cet alcool.

Préparation par l'acide iodhydrique. — 40 grammes d'alcool caprylique ont été saturés par de l'acide iodhydrique gazeux. Après distillation, le liquide a fourni deux couches, l'inférieure est une solution saturée d'acide iodhydrique, la supérieure, après lavage à l'eau, distille entièrement dans le vide à 95° (13 mm. de pression). On a recueilli ainsi 67 grammes d'iodure pur soit un rendement de 91 0/0. Ce corps doit distiller à 194°, de 206° à 207°, à 210° suivant les auteurs. Chablay l'a rectifié entre 92° à 93° sous 12 mm. de pression.

Préparation par le phosphore rouge et l'iode. — Le rendement (en iodure 88°-92°) a été de 45 grammes, soit de 60 0/0. Ce produit contient 52,14 0/0 d'iode dosé au moyen du sodammonium (théorie : 52,88 0/0).

Nous avons en outre obtenu un liquide distillant dans le vide (13 mm.) de 82° à 86°. Sous la pression ordinaire la chaleur le décompose en fournissant de l'iode et un liquide passant entre 140° et 180°. Ce dernier ne contient que 50,36 0/0 d'iode au lieu de 52,88 0/0 comme l'indique la théorie pour l'iodure de capryle. C'est probablement un mélange de cet iodure avec une petite quantité d'octylène.

IODURE DE CÉTYLE. $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^{14} - \text{CH}^2\text{I}$

L'alcool cétylique fond à 49° et bout à 344° . Berthelot et Jungfleisch dans leur traité de chimie organique indiquent qu'il peut contenir comme impureté de l'alcool octodécylique.

L'éthérification a déjà été réalisée soit par l'iode et le phosphore, soit par l'acide iodhydrique.

L'alcool employé avait 47° comme point de fusion. A 50 grammes d'alcool fondu au bain-marie, nous avons ajouté 2 gr. 6 de phosphore rouge puis par petites fractions, la quantité théorique d'iode soit 26 grammes. Après 12 heures de contact, on a chauffé progressivement jusqu'à 120° puis cette température a été maintenue pendant quatre heures. Après refroidissement le mélange a été dissous dans un litre d'alcool à 95° à l'ébullition. Par refroidissement, le produit cristallise et on le purifie par deux nouvelles cristallisations dans l'alcool. L'iodure ainsi préparé fondait à 23° . Le point de fusion donné est de 22° . Il reste enfin comme résidu 5 grammes de substance liquide ne pouvant distiller même dans le vide. Elle se décompose, en effet, en donnant d'une part un gou-dron et d'autre part des fumées blanches à odeur d'ail très accentuée formées par un produit d'oxydation du phosphore.

Le dosage de l'iode dans cet iodure par le procédé au sodammonium en suivant la technique indiquée par M. Chablay (1) nous a fourni des résultats insuffisants. Ce corps ne peut être pulvérisé finement par suite de son manque de dureté aussi, au lieu de 36,08 0/0 d'iode, nous avons obtenu 11,68 0/0 et 16,9 0/0. C'est qu'en effet, le carbure formé par l'action du sodammonium est solide à -40° et on comprend ainsi que la réaction soit incomplète.

Nous avons alors songé à dissoudre l'iodure avant d'y ajouter l'ammoniac liquide. Mais comme les dissolvants organiques usuels sont insolubles dans l'ammoniac liquide, le nouveau milieu ainsi obtenu est encore hétérogène. Toutefois, en ajoutant une quantité très faible de dissolvant on peut arriver en agitant suffisamment le mélange à lui donner une structure très grossièrement homogène. Ainsi, en ajoutant à environ 0 gr. 50 d'iodure de cétyle 3 cc. d'éther de pétrole, on obtient une solution qui se congèle dans la neige carbonique mais qui, en se réchauffant, redevient visqueuse et par agitation s'émulsionne grossièrement avec le sodammonium avant que ce dernier corps soit décomposé par l'action de la chaleur. Pour la commodité de la manipulation et pour ne pas répandre

(1) CHABLAY. *Thèse de Doctorat ès-sciences*. Paris, 1913, p. 61.

de vapeurs ammoniacales dans le laboratoire nous n'opérons plus en tube ouvert comme le fait M. Chablay, mais dans un petit ballon de 125 cc. Le ballon est fermé par un bouchon de caoutchouc à deux trous et muni de deux tubes de verre, l'un arrivant jusqu'à la pause du ballon, l'autre dépassant à peine le bouchon. On met en relation au moyen de tubes de caoutchouc à vide d'une part le tube plongeant avec un appareil producteur d'ammoniac sec et d'autre part, le second tube avec un tube de verre de 76 centimètres plongeant de 5 à 6 centimètres dans du mercure placé dans une éprouvette à pied. Celle-ci est munie d'un bouchon laissant passer le tube à 76 et un autre tube servant à conduire l'ammoniac dégagé à l'extérieur du laboratoire. On introduit dans le ballon une quantité exactement connue d'iodure de cétyle (50 centigr. représentent une bonne prise d'essai) puis on ajoute 3 cc. d'éther de pétrole. Tout en répandant la solution étherée sur les parois du ballon, ce dernier est plongé dans un mélange réfrigérant vers -60° — -80° (neige carbonique et acétone). La solution se congèle ainsi en couche mince. On fait arriver de l'ammoniac qui se liquéfie immédiatement et 15 cc. environ de ce liquide sont condensés. On introduit un morceau de sodium de la taille d'un gros pois, ce métal fournit avec l'ammoniac liquide une solution bleue qui se décolore tout d'abord puis finit par persister. En sortant le ballon du mélange réfrigérant le liquide se réchauffe, on a soin de l'agiter continuellement d'un mouvement circulaire. Avant que la teinte bleue disparaisse et fasse place à la coloration mordorée du sodammonium, on observe que la solution congelée d'iodure de cétyle se détache des parois du ballon. L'agitation est cependant maintenue jusqu'à ce que tout le sodammonium ait complètement disparu. Il reste enfin une émulsion épaisse du sodium en excès dans la solution étherée. On décompose le métal par de l'alcool puis on poursuit le dosage comme dans le cas d'une solution de chlorure de sodium. En employant 0 gr. 4816 d'iodure de cétyle fondant à 23° et 3 cc. d'éther de pétrole nous avons eu 36,39 0/0 d'iode au lieu de 36,08 0/0 (théorie). Avec l'iodure fondant à 19° nous avons obtenu 34,33 0/0 d'iode.

Pour 0 gr. 7805 d'iodure de cétyle et 3 cc. d'éther ordinaire, nous avons eu 35,62 0/0 d'iode pour l'iodure fondant à 23° (au lieu de 36,08 0/0 théorie). On peut en effet substituer l'éther ordinaire à l'éther de pétrole, mais ce dernier est préférable car dans ce cas, la solution d'iodure se congèle moins facilement.

L'éthérification de l'alcool cétylique au moyen du phosphore rouge et de l'iode fournit donc de l'iodure de cétyle facile à purifier par cristallisation et avec un rendement voisin de 69 0/0.

IODURE D'AMYLE PRIMAIRE NORMAL.

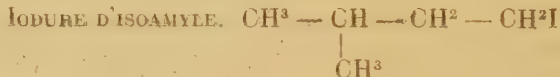


Nous avons d'abord préparé de l'alcool amylique normal primaire au moyen de l'action du trioxyméthylène sur le bromure de butylmagnésium (1). Le rendement a été de 50 0/0 et identique à celui obtenu en 1906 par M. Fournier (2).

L'éthérification de cet alcool par l'acide iodhydrique gazeux a fourni 95 0/0 d'iode brut et 81,4 0/0 d'iodure passant de 151° à 155° sous 760 mm. de pression.

Ce rendement de 81,4 0/0 en iodure d'amylo est certainement inférieur à celui que devrait donner un alcool très pur car il ne se forme pas de réactions secondaires : on n'obtient pas, en effet, de produits de déshydratation tels que l'amylo dont le point d'ébullition est beaucoup moins élevé ou même de produits de condensation bouillant beaucoup plus haut.

Le dosage de l'iode contenu dans cet iodure, au moyen du sodammonium, a fourni pour résultat : 63,5 0/0 d'iode au lieu de 64,11 0/0 ainsi que l'indique la théorie.



Nous avons aussi préparé de l'alcool isoamylique en faisant réagir le trioxyméthylène sur l'iodure d'isobutylmagnésium.

Locquin (3) a fait la synthèse du même alcool par action du chlorure d'isobutylmagnésium sur le trioxyméthylène. Il a obtenu un alcool bouillant de 130° à 131° à la pression de 765 mm. et avec un rendement de 50 0/0. Par l'action de l'iode et du phosphore il a ensuite préparé l'iodure distillant de 146° à 147° (765 mm. de pression).

(1) Nous avons employé du bromure de butyle bouillant à 100°,5 sous 40 mm. de pression. Ce corps a été obtenu par éthérification au moyen de l'acide bromhydrique gazeux d'un alcool de synthèse bouillant à 117° sous 765 mm. On prépare ainsi du bromure de butyle distillant entièrement à 100° sous 740 mm. avec un rendement de 96 0/0. L'éthérification produit également une solution saturée d'acide bromhydrique bouillant à 126° avec un rendement de 97 0/0.

(2) FOURNIER. *Bulletin de la Société Chimique*, tome 35, 3^e série, p. 623.

(3) LOCQUIN. *Bulletin de la Société Chimique*, tome 31, p. 599, 1904.

Postérieurement, Rainer (1) a isolé le même alcool bouillant à 131° dans l'action du trioxyméthylène sur le bromure d'isobutylmagnésium. Le rendement est de 50 0/0 mais probablement en alcool distillant entre 125° et 135°.

Avec l'iodure d'isobutyle, nous avons obtenu 50 0/0 d'alcool impur et 25 0/0 d'alcool pur 130°5-131°5, résultats comparables à ceux de Rainer avec le bromure (50 0/0 d'alcool 125°-135°) mais moins satisfaisants que ceux de Locquin qui a pu préparer cet alcool pur avec un rendement de 50 0/0 en partant du chlorure d'isobutyle.

Dans cette préparation, il se produit aussi des réactions secondaires importantes. D'abord, la formation de produits de condensation vraisemblablement du formal diisoamylique. En outre, on obtient du diisobutyle dans les portions légères rectifiées entre 100° et 126°. Une quantité notable de produit passe vers 108°5 qui est la température d'ébullition de l'alcool isobutylique et du diisobutyle.

Après action de l'acide iodhydrique gazeux, les portions légères bouillent entre 100° et 150° et une même proportion du produit passe vers 108°. Ce liquide soumis à l'action de l'acétylène monosodé dissous dans l'ammoniac liquide fournit de l'isoeptine provenant de l'iodure d'isoamyle qu'il contient mais il ne donne pas naissance à de l'isobutylène. Ceci indique qu'il ne contenait plus d'iodure d'isobutyle (2), et devait renfermer du diisobutyle.

Nous n'avons pas pu isoler ce carbure à l'état de pureté par suite de la faible quantité de produit que nous avions à notre disposition. Toutefois, nous avons pu déterminer que le liquide passant vers 108° ne contenait que 30 0/0 d'iode au lieu de 64,11 0/0 comme l'iodure d'isoamyle. Il peut donc renfermer du diisobutyle dont la formation est une réaction secondaire connue dans la préparation des dérivés organomagnésiens mixtes.

L'alcool bouillant à 130°5-131°5 a été éthérifié au moyen de l'acide iodhydrique gazeux en léger excès. On a obtenu, après décantation, l'iodure brut avec un rendement de 88 0/0. Après

(1) RAINER. *Monatshefte für Chemie*, tome 25, p. 1035, 1904.

(2) Nous verrons en étudiant l'action de l'acétylène monosodé sur les iodures alcooliques qu'il est possible de différencier au moyen de ce dérivé sodé, l'iodure d'isoamyle de l'iodure d'isobutyle. Le premier iodure fournit en effet un carbure acétylénique vrai l'isoeptine bouillant à 93° et le deuxième un carbure éthylénique, l'isobutylène gazeux à — 6°.

lavage et rectification on a isolé 81 0/0 d'iodure bouillant entre 144° et 148° à la pression de 758 mm. 5.

Donc, ainsi que l'a montré Möslinger pour l'alcool octylique et que M. Blaise l'a indiqué au point de vue général, l'éthérification des alcools par l'acide iodhydrique gazeux nous a permis d'obtenir des rendements presque théoriques.

Le mode opératoire à suivre est celui que nous avons donné pour l'iodure d'amyle tertiaire.

La quantité d'acide iodhydrique employée n'est pas égale comme l'indique Möslinger à la quantité voulue pour éthérifier tout l'alcool, car il faut y ajouter celle nécessaire pour saturer l'eau éliminée pendant l'éthérification, soit environ 120 d'acide iodhydrique pour 100 d'eau formée. Mais il est possible de récupérer le plus souvent cette solution aqueuse saturée d'acide iodhydrique. Aussi, et puisque la préparation de l'acide iodhydrique peut être faite avec un rendement théorique, on peut concevoir que pratiquement la dépense d'iode dans ce procédé doit presque se réduire à la quantité transformée en iodure alcoolique.

Dans aucun cas nous n'avons pu isoler dans l'étude de cette réaction, des produits secondaires comme des carbures éthyléniques provenant de la déshydratation des alcools ou des produits condensés.

Freund (1) a autrefois obtenu de l'isobutylène en traitant l'alcool isobutylique par l'acide iodhydrique mais cet auteur opérait en tube scellé et à une température plus élevée.

Les rendements obtenus sont fournis dans le tableau suivant :

l'acide iodhydrique.		le phosphore et l'iode.	
	g/g	g/g	
Iodure d'amyle tertiaire	92,5	50	(d'iodure impur)
» d'octyle normal primaire.	90,8		
» de capryle (octyle secondaire).....	91	60	
» de cétyle	»	69	
» d'amyle normal primaire	81,4		
» d'isoamyle (alcool impur)	81		

Ces chiffres sont tout à fait d'accord avec ceux que nous reproduisons ci-dessous et obtenus par M. Norris (2) dans l'éthérification avec la solution d'acide iodhydrique bouillant à point fixe.

(1) FREUND. *Journal für praktische Chemie* (2), tome 12, p. 25.

(2) NORRIS, *American Chemical Journal*, tome 38, p. 627, 1907.

Iodure de butyle secondaire	95	
» » tertiaire	89	
» de propyle secondaire.....	89	(2 molécules d'acide seulement
» » primaire	87	au lieu de 3 pour les autres
» de méthyle » 	86	éthers).
» d'éthyle » 	84	
» d'isoamyle	80	
» d'isobutyle	64	

Par le rapprochement entre les diverses valeurs de ces deux tableaux on peut voir que les rendements sont plus élevés pour les alcools secondaires et les alcools tertiaires que pour les alcools primaires.

Toutefois, la présence d'une ramification dans la chaîne du carbure (dérivés iso, alcools tertiaires) fait diminuer le rendement. On peut même remarquer que l'iodure d'isoamyle s'obtient avec un rendement plus élevé que l'iodure d'isobutyle car la ramification de la chaîne dans le premier corps est plus éloignée de la fonction alcool éthérifiée. Il est aussi intéressant de noter que les deux méthodes (acide iodhydrique gazeux et en solution) fournissent des rendements absolument comparables tout au moins pour l'iodure d'isoamyle, le seul corps commun entre les deux tableaux.

Nous signalerons en terminant que dans le travail de Norris on retrouve des valeurs identiques à propos des bromures. Les rendements pour les mêmes corps classés dans le même ordre sont: 95 0/0, 91, 89, 84, 50, 71, 85, 55 (1) ; avec l'acide chlorhydrique il n'y a que deux de ces alcools qui s'éthérifient : alcool butylique tertiaire 94 0/0 et alcool butylique secondaire 50 0/0. Le même auteur indique encore que la vitesse d'éthérification augmente quand on passe des alcools primaires aux secondaires, puis aux tertiaires.

En fait, les alcools butylique ou amylique tertiaires ont été éthérifiés soit par Norris soit par nous-même avec des rendements presque théoriques. Or, la limite d'éthérification des mêmes alcools tertiaires par les acides organiques est voisine de 2 0/0. C'est un fait qui s'explique si on tient compte de l'expérience de Dobbin (2) montrant que l'iodure de butyle tertiaire se décompose complètement en régénérant l'alcool par simple agitation avec l'eau à froid. On ne peut donc pas dire que les alcools tertiaires s'éthérifient mal, bien au contraire, ce sont eux qui s'éthérifient le mieux mais leur

(1) Nous avons même obtenu un rendement de 96 0/0 pour le bromure de butyle normal, préparé avec l'acide bromhydrique gazeux.

(2) DOBBIN, *Journal of the Chemical Society*, tome 37, p. 237, 1880.

limite d'éthérification est très faible car ils se décomposent très rapidement et complètement par l'eau produite résultant de l'éthérification.

II. — Préparation de l'ammoniac liquide

Nous avons préparé de l'ammoniac liquéfié pur à partir de la lessive de soude et du chlorhydrate d'ammonium pur. Notre appareillage est à peu près semblable à celui employé par M. Chabré et décrit dans sa thèse de doctorat ès-sciences (Paris 1913) à la page 10. Le gaz est complètement desséché par passage sur de la soude caustique fondue puis du sodium filé. Le récipient contenant l'ammoniac liquéfié est constitué par un siphon en acier d'une contenance de deux litres et dont la fermeture est assurée par un robinet pointeau en fer appuyant sur un siège en ébonite.

Dans certaines expériences nous avons utilisé de l'ammoniac synthétique préparé à partir de la cyanamide calcique. Cet ammoniac liquéfié en siphon, provenait des usines Gall à Villers-Saint-Sépulcre.

Des analyses nous ont montré qu'il était pratiquement pur, toutefois, lorsque nous avons employé ce produit industriel, nous avons toujours fait une distillation fractionnée dans le siphon lui-même et une dessiccation complète au moyen du sodium filé.

III. — Préparation de l'acétylène

Nous avons employé du carbure de calcium industriel pour obtenir ce gaz. M. Lequeux ayant mis gracieusement à notre disposition un appareil générateur et un gazomètre spéciaux, nous avons pu préparer ce produit très commodément en grande quantité.

Pour la purification du gaz brut obtenu, nous avons employé le procédé signalé par MM. Bergé et Reyckler (1). Ces auteurs emploient l'action de la soude caustique pour absorber l'hydrogène sulfuré et une solution de sublimé dans de l'eau chlorhydrique pour précipiter l'hydrogène phosphoré, car l'acétylène ne précipite pas par le bichlorure de mercure, lorsque le milieu est acide.

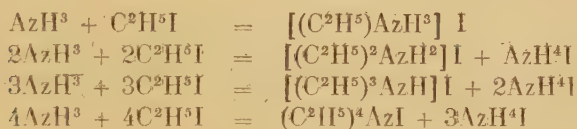
Notre appareil de purification comprend donc un laveur avec de la lessive de soude, deux autres laveurs contenant une solution faite avec 80 parties d'eau, 20 parties d'acide chlorhydrique et 10 parties de sublimé, enfin une colonne remplie de fragments de soude caustique fondue.

(1) BERGÉ et REYCKLER. *Bulletin de la Société Chimique de France*, 3^e série, tome 17 page 218, 1897.

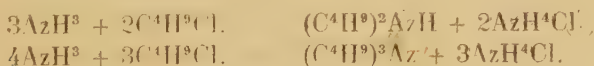
CHAPITRE III

Action de l'ammoniac liquide sur quelques dérivés halogénés

L'action de l'ammoniac en solution aqueuse ou alcoolique sur les dérivés halogénés organiques a été étudiée en détail par Hoffmann dans ses mémoires de 1850 (1) et 1851 (2). En 1861 (3), ce savant proposa de représenter les réactions donnant naissance aux différents termes de la série de l'éthylammonium par les équations suivantes :



Toutefois, si ces formules représentent les faits en ce qui concerne l'iodeure d'éthyle, Malbot (4) démontra que pour la plupart des autres dérivés halogénés, en particulier pour les chlorures et lorsqu'on opère avec une solution aqueuse d'ammoniac en proportion équimoléculaire, les amines prenant naissance ne sont plus entièrement à l'état de sel mais en partie à l'état libre. Ainsi avec les chlorures d'éthyle, de propyle, d'isobutyle et l'iodeure d'isobutyle, on obtient des amines libres et les équations d'Hoffmann doivent être remplacées par les suivantes :



(1) HOFFMANN, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome 30, p. 87, 1850.

(2) HOFFMANN, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome 33, p. 108, 1851.

(3) HOFFMANN, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, tome 62, p. 246, 1861.

(4) MALBOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, tome 13, p. 451, 1888.

L'auteur a en effet observé que l'ammoniac déplace très bien les amines de leurs sels ; ainsi pour la tripropylamine, la diisobutylamine, la triisobutylamine, la diamylamine, la triamylamine, la diéthylamine et même l'éthylamine dans son chlorhydrate.

M. Chablay (1) indiqua que l'ammoniac liquide réagit instantanément sur l'iodure de méthyle même à -80° . « La réaction, dit-il, se passe presque quantitativement d'après l'équation : $4\text{CH}_3\text{I} + 4\text{AzH}^3 \rightleftharpoons 3\text{AzH}^4\text{I} + (\text{CH}^3)^4\text{AzI}$. On ne trouve, malgré l'angée à l'iodure d'ammonium provenant des lavages, que des traces d'iodhydrate de triméthylamine. Je n'insisterai pas sur le mécanisme de cette réaction qui est celui indiqué dans la réaction classique d'Hoffmann, avec cette différence que l'ammoniac liquide déplace totalement les amines primaires et secondaires de leurs iodhydrates. »

Les recherches de M. Chablay ayant été faites seulement sur l'iodure de méthyle il était nécessaire pour nous de les étendre à d'autres dérivés halogénés.

L'iodure d'éthyle réagit lentement sur l'ammoniac liquide à la température d'ébullition de ce corps et il ne s'y dissout aussi que lentement. Après un contact de quinze minutes maintenu avec agitation, si on laisse l'ammoniac se volatiliser (en deux heures environ), on constate qu'un quart seulement de l'iodure a réagi. Par contre, en laissant le mélange revenir à la température ordinaire dans un autoclave de façon à éviter la volatilisation de l'ammoniac, on peut constater qu'après quatre heures les deux tiers de l'iodure d'éthyle sont transformés en iodures solubles dans l'eau. Après douze heures de contact entre poids égaux d'iodure et d'ammoniac liquide, la transformation est complète.

Les gaz se dégageant lorsqu'on ouvre l'autoclave ne contiennent sensiblement pas d'éthylène. En les recueillant dans un excès d'acide chlorhydrique pur, on obtient une solution qui, évaporée au bain-marie, fournit des cristaux presque insolubles dans l'alcool absolu. La solution alcoolique évaporée donne un résidu qui, décomposé par la soude au tiers donne beaucoup de gaz ammoniac et seulement des traces d'amine.

Le résidu contenu dans le ballon sorti de l'autoclave est liquide à la température ordinaire. Dans le vide ou dans un courant d'hydrogène sec, il cristallise rapidement en perdant de l'ammoniac. Toutefois ces cristaux contiennent encore de l'ammoniac qui ne part

(1) CHABLAY. *Thèse de doctorat ès-sciences*, Paris, 1913, page 26.

complètement qu'au bain-marie bouillant et qui est exempt d'amines.

Les cristaux privés d'ammoniac sont très solubles dans l'eau, l'alcool méthylique et l'alcool éthylique absolu. Avec les lessives alcalines concentrées ils fournissent une couche huileuse qui, séchée sur la potasse fondue puis distillée donne un liquide alcalin, soluble dans l'eau, bouillant entre 15° et 90° mais surtout avant 50°. Les éthylamines distillent à 18°7 (mono) 55° (di) et 89° (tri) ; 30 grammes d'iodure d'éthyle ont fourni près de 10 grammes de ces amines.

Par un titrage alcalimétrique on a constaté que cette substance correspondait à un mélange à parties égales de mono et de diéthylamine.

La liqueur sodique séparée de la couche huileuse d'amines a été évaporée puis chauffée à sec. Elle ne fournit pas dans ces conditions de triéthylamine ni d'éthylène ainsi que le ferait de l'iodure de tétréthylammonium.

Les cristaux privés d'ammoniac dont il a été question plus haut, contiennent environ 75 0/0 d'iode (74,7-75,1) Or les équations d'Hoffmann amenant à la formation des iodhydrates d'amines montrent qu'on doit obtenir un produit contenant 73,4 0/0 d'iode,



etc.

Au contraire, s'il se forme des amines libres, la réaction ne donne comme sel fixe à 100° que l'iodure d'ammonium contenant 87,5 0/0 d'iode : $\text{C}^2\text{H}^5\text{I} + 2\text{NH}^3 = \text{C}^2\text{H}^5\text{NH}^2 + \text{NH}^4\text{I}.$

Le titre en iode des cristaux montre donc qu'il s'est formé presque exclusivement des iodhydrates d'amines et seulement une quantité très faible d'amine libre.

Nous n'avons, en effet, retrouvé que des traces d'amine dans l'ammoniac qui se dégage de l'autoclave à la température ordinaire.

Nous n'avons pas poussé plus loin cette étude, en particulier pour la séparation complète des amines formées car les résultats obtenus montrant qu'il s'est produit des amines à l'état d'iodhydrate et pour une grande partie de l'iodhydrate de monoéthylamine, on voit suffisamment que la réaction est comparable à celle de l'ammoniac en solution alcoolique sur l'iodure d'éthyle et qui est devenue classique depuis Hoffmann.

En résumé, l'iodure d'éthyle réagit lentement sur l'ammoniac

liquide : après quinze minutes de contact avec agitation à la température de -40° , un quart seulement de l'iodure a réagi, mais à l'autoclave à la température ordinaire, tout l'iodure est transformé après douze heures : il se forme presque uniquement des iodhydrates d'amines, spécialement celui de la monoéthylamine.

L'iodure de propyle réagit également sur l'ammoniac liquide. Un contact de quinze minutes à la température de -40° , maintenu avec agitation parce que l'iodure n'est pas miscible à l'ammoniac, a montré que 8,6 0/0 seulement de l'iodure avait réagi. Si, par contre, on laisse les corps en contact dans un autoclave jusqu'à la température ordinaire, la transformation de l'iodure est complète.

L'iodure d'isobutyle fournit aussi une réaction lente en présence de l'ammoniac liquide. En laissant pendant quarante heures en contact à l'autoclave à la température ordinaire et sans agiter, des poids égaux d'iodure et d'ammoniac, on observe que 22 0/0 du dérivé halogéné se transforme en fournissant surtout de l'iodhydrate de monoisobutylamine. En prolongeant le contact pendant 48 heures dont 30 minutes d'agitation, les deux tiers de l'iodure réagissent si, en même temps, on augmente la quantité d'ammoniac liquide soit quatre parties pour une partie d'iodure.

Nous avons opéré sur 33 grammes d'iodure. Pour déterminer les produits de la réaction, on absorbe les gaz alcalins s'échappant à l'ouverture de l'autoclave dans une quantité suffisante d'acide sulfurique au tiers puis on recueille les autres gaz dans un condenseur refroidi à -80° . On obtient ainsi environ 0 gr. 60 de liquide bouillant à -6° , décolorant l'eau de brome en fournissant une matière huileuse distillant à 150° sous 750 mm. et donnant un précipité jaune abondant avec le réactif de Denigès au sulfate mercurique. C'est de l'isobutylène dont le dibromure $\alpha\beta$ bout à 148° - 149° sous la pression de 737 mm.

Après le départ des gaz à la température ordinaire, le matras contenu dans l'autoclave contient un liquide réparti en deux couches. Seule, la couche supérieure se dissout dans l'éther ou l'éther de pétrole léger (25° - 30°). En distillant cette solution éthérée on recueille des bases volatiles qu'on condense dans de l'acide chlorhydrique dilué, puis de 118° à 121° . 11 grammes d'iodure d'isobutyle, soit un tiers de l'iodure mis en expérience et qui n'a pas réagi.

La solution chlorhydrique des bases donne après évaporation à sec au bain-marie un résidu presque complètement soluble dans l'alcool absolu. La solution alcoolique filtrée puis évaporée fournit par traitement avec la soude au tiers 4 gr. 50 de liquide alcalin qui

après avoir été séché sur la potasse fondue distille entre 70° et 135° (4 grammes) puis au-dessus de 170° (0 gr. 50).

Par un titrage alcalimétrique, on a pu constater que la partie bouillant entre 70° et 135° était un mélange de trois quarts de monoisobutylamine (distillant suivant les auteurs à 62° - 65° ou à 68°) et d'un quart de diisobutylamine (122° - 125°). La portion passant au-dessus de 170° correspond à la triisobutylamine (185°).

La couche inférieure liquide contenue dans le matras et insoluble dans l'éther produit par chauffage au bain-marie bouillant une grande quantité de gaz ammoniac et seulement des traces de monoisobutylamine. Pour le constater, les gaz ont été absorbés par l'acide chlorhydrique (20 cc.) Après évaporation à sec de la solution chlorhydrique au bain-marie, l'alcool absolu dissout peu de substance et celle-ci ne fournit par l'action de la soude que de l'ammoniac et des traces de monoisobutylamine.

Le produit cristallisé soumis au bain-marie bouillant pèse 22 grammes, il contient encore 0 gr. 30 d'ammoniac libre et 66,4 0/0 d'iode, soit au total, 14 gr. 61 d'iode correspondant à 21 gr. 2 d'iodure d'isobutyle, environ les deux tiers de l'iodure employé dans l'essai.

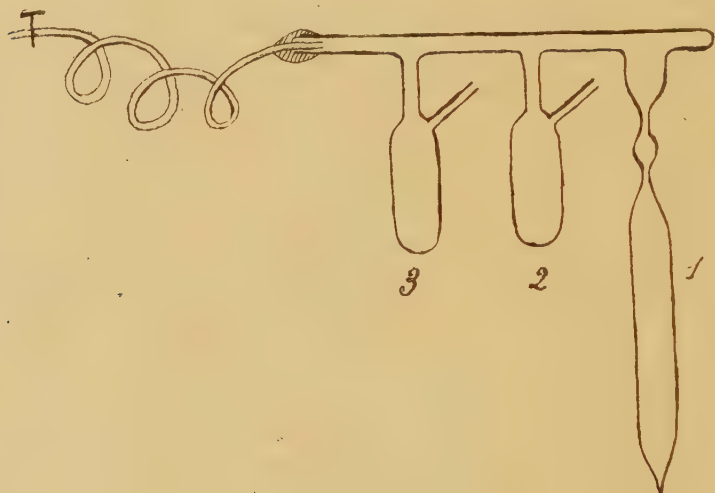
Le même produit cristallisé traité par de la soude en solution aqueuse concentrée au tiers donne naissance à une couche huileuse. Celle-ci a été entraînée à la distillation avec la vapeur d'eau dans de l'acide chlorhydrique pur. Les chlorhydrates formés après évaporation à sec au bain-marie ont été traités par l'alcool absolu puis le produit d'évaporation de la solution alcoolique par de la soude au tiers. On distille enfin l'alcali volatil sur de la potasse fondue. Le produit obtenu (2 grammes) passe entièrement à 66° sous la pression de 740 mm. C'est de la monoisobutylamine pure.

La liqueur sodique distillée reprise par l'éther ne cède à ce dissolvant ni amine secondaire ni amine tertiaire. Après avoir chassé l'éther dans le vide, le résidu aqueux chauffé jusqu'à siccité ne dégage ni isobutylène ni iodure d'isobutyle, mais seulement des traces de vapeurs alcalines provenant probablement d'une très petite quantité d'iodhydrate de monoisobutylamine non décomposée lors de l'action de la soude en solution aqueuse.

L'absence d'amine tertiaire dans cet essai et dans le précédent montre qu'il ne s'est pas formé d'iodure de tétraisobutylammonium.

Dans une expérience rigoureuse nous avons en outre cherché à déterminer si la formation d'une petite quantité d'isobutylène dans cette réaction, n'était pas due à une trace d'eau bien que nous ayons pris les précautions ordinaires lors des manipulations.

Par un tube de plomb on relie une trompe à mercure à un appareil entièrement en verre constitué par un tube portant trois dérivations. La première est formée d'un tube de verre à paroi épaisse, fermé à son extrémité, légèrement rétréci dans sa partie supérieure de façon à pouvoir constituer après fermeture dans le vide, un tube scellé résistant à dix atmosphères de pression. La deuxième et la troisième dérivations sont formées par le fond d'un tube à essai sur lequel on soude latéralement un tube à gaz d'une longueur approximative de dix centimètres. Dans la branche 3 on introduit un petit fragment de sodium privé de soude en sectionnant rapidement les faces avec un couteau; l'appareil est alors scellé et on y fait le vide au moyen de la trompe à mercure.



Après 12 heures, le sodium contenu dans le tube 3 a parfaitement desséché tout l'appareil. Sur le tube latéral de la branche 2 on fixe un tube de caoutchouc à vide bien ligaturé et relié à un grand flacon plein d'air parfaitement sec. En brisant la pointe du tube en 2 l'appareil se remplit d'air sec. Par le même tube latéral, on introduit un tube effilé relié à un appareil à distiller contenant 200 grammes d'iodure d'isobutyle desséché. La distillation est commencée en temps voulu de façon qu'elle se trouve à ce moment environ à sa moitié. On fait alors passer dans l'appareil 5 cc. d'iodure d'isobutyle parfaitement sec. Le tube latéral est à nouveau scellé et on laisse encore l'atmosphère quatre heures en contact avec le

sodium. Enfin, au moyen d'un caoutchouc à vide, le tube latéral de la branche 3 est relié à un petit récipient contenant une solution très diluée de sodammonium dans l'ammoniac liquide et destinée à fournir par distillation de l'ammoniac anhydre. L'extrémité du tube latéral 3 étant brisée, on ouvre le robinet de la trompe à mercure et quand l'ammoniac s'est dégagé pendant une minute, on refroidit la branche 3. Lorsqu'il a été condensé 5 cc. d'ammoniac liquide le tube latéral 3 est scellé et on fait le vide dans l'appareil jusqu'à ce que le gaz extrait soit de l'ammoniac pur sans traces d'air. En laissant la branche 3 qui contient une solution de sodammonium se réchauffer et en refroidissant le tube à sceller à -80° , on procède à la distillation de l'ammoniac rigoureusement anhydre de 3 en 1. Enfin, le tube 2 est chauffé de façon à faire passer environ 3 grammes d'iode d'isobutyle de 2 en 1. Le tube 1 est alors scellé dans le vide à -80° puis enfermé dans un tube en acier. Le contact est maintenu pendant 70 heures, de temps à autre, on incline puis relève le tube pour agiter le liquide qu'il contient.

Après avoir refroidi le tube à -80° , et comme il n'a pu se former de gaz non condensables à cette température, on peut tracer un trait de lime sur la pointe effilée, puis on relie cette pointe au moyen d'un caoutchouc à vide et de bonnes ligatures à une trompe à mercure. Le vide étant fait dans le tube en caoutchouc, la pointe effilée est brisée puis on laisse le tube scellé revenir à la température ordinaire. Les gaz se dégageant sont recueillis dans une éprouvette contenant 20 cc. d'eau et 5 cc. d'acide sulfurique et de même les gaz qu'on extrait du tube scellé au moyen de la trompe.

Nous avons pu ainsi isoler 45 cc. d'isobutylène complètement absorbable par l'acide sulfurique et dans le résidu cristallisé contenu dans le tube scellé, 1 gr. 66 d'iode passé à l'état d'iodure soluble dans l'eau, correspondant à 2 gr. 40 d'iodure d'isobutyle transformé.

Le rendement en isobutylène, soit 45 cc. ou 0 gr. 113, correspond à 45,5 0/0 de l'iodure d'isobutyle entré en réaction. Ce rendement est presque le double de celui obtenu dans l'opération faite à l'autoclave et pour laquelle on a recueilli 0 gr. 60 d'isobutylène liquide provenant de 22 grammes d'iodure d'isobutyle (soit 8,95 0/0). Dans ce dernier cas, le carbure est en effet mélangé à l'air contenu dans l'autoclave et la condensation de l'isobutylène est imparfaite même en employant un condenseur double refroidi à -80° .

On peut donc conclure que l'action de l'ammoniac liquide sur l'iodure d'isobutyle se produit même si on évite la présence de

traces d'eau. La quantité d'iodure ayant réagi et la quantité d'isobutylène formé est du même ordre qu'il y ait ou non des traces d'eau en présence des corps réagissant.

Après 40 heures de contact à l'autoclave sans agitation, un cinquième seulement de l'iodure s'est transformé; après 48 heures dont 30 minutes d'agitation, un tiers de l'iodure n'a pas encore réagi. Les deux autres tiers produisent 15 0/0 d'isobutylène, près de 25 0/0 d'iodhydrate de monoisobutylamine et environ 60 0/0 d'amines libres. Celles-ci forment un mélange de 45 0/0 de monoisobutylamine et 15 0/0 de di et triisobutylamines.

L'ammoniac en solution aqueuse à 180° et en proportion équimoléculaire a fourni à Malbot (1) surtout de la triisobutylamine libre.

L'action des iodures alcooliques sur l'ammoniac liquide est donc lente sauf pour l'iodure de méthyle, avec lequel M. Chablay a obtenu une réaction instantanée et intégrale à -80° .

Comme nous n'avons à envisager par la suite que des réactions assez rapides dans l'ammoniac liquide, nous n'avons étudié pour d'autres iodures que la vitesse des réactions et les produits formés pendant un temps assez court. Nous avons pu alors constater que les composés obtenus correspondent à ceux qui se forment par l'action de l'ammoniac en solution aqueuse ou alcoolique.

Si l'opération est poursuivie un temps suffisamment long, on aboutit soit à un sel d'ammonium tétrasubstitué (dérivés éthyl, propyl, amyl) soit à la triamine libre (dérivé isobutyl).

Action de l'ammoniac liquide sur l'iodure de sodium

Les résidus obtenus lors des préparations des carbures acétyléniques contiennent toujours une certaine quantité d'ammoniac se dégageant lentement à la température ordinaire dans un courant de gaz sec. Ce fait nous a conduit à rechercher l'action de l'ammoniac liquide sur l'iodure de sodium et s'il n'existait pas pour ce corps des combinaisons semblables à celles fournies par l'iodure d'ammonium :



(1) MALBOT. *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, tome 13, p. 501, 1888.

L'iodure de sodium se dissout facilement dans l'ammoniac liquéfié à -40° , puis si on laisse le mélange revenir à la température ordinaire (12°) on observe qu'en perdant de l'ammoniac, il fournit une combinaison cristallisée fondant à 20° et pour laquelle l'analyse assigne la formule NaI.4AzH^3 . Enfin, à 50° , cette combinaison liquide perd de l'ammoniac en laissant déposer des cristaux d'iodure de sodium. L'existence de ces combinaisons ammoniacales présente dans certains cas des avantages, dans d'autres des inconvénients au point de vue de la préparation des carbures acétyléniques.

Pour les carbures facilement volatils comme le butine, le pentine, l'hexine, l'heptine même, la décomposition de ces combinaisons lorsqu'on les soumet à l'action du bain-marie engendre un véritable courant de gaz ammoniac permettant au carbure de distiller facilement hors du ballon de réaction.

Dans d'autres cas où il est nécessaire d'extraire le carbure au moyen de l'éther, ces combinaisons ammoniacales solubles dans l'éther forment des dépôts d'iodure de sodium lorsque l'ammoniac s'évapore à l'air. Ces dépôts qui se forment sur les filtres produisent un colmatage très rapide empêchant toute filtration.

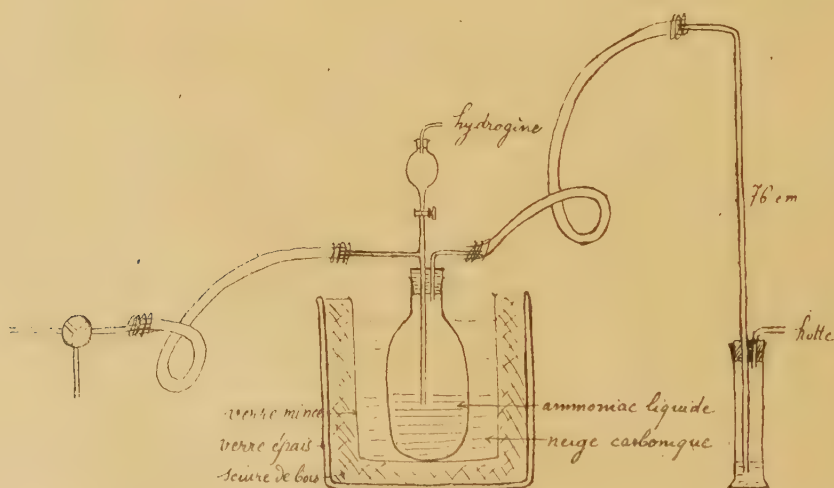
CHAPITRE IV

Action de l'acétylène monosodé sur les carbures d'hydrogène monohalogénés

PRÉPARATION DE L'ACÉTYLÈNE MONOSODÉ

Nous avons obtenu l'acétylène monosodé en solution dans l'ammoniac liquide d'après le procédé exposé par Moissan en 1898 (1). Notre dispositif expérimental est cependant différent de celui employé par ce savant car nous avons opéré sur des quantités bien supérieures.

L'appareil est à peu près semblable à celui que nous avons décrit en collaboration avec M. Lebeau à propos de la préparation de l'al-lylène (2).



(1) MOISSAN. *Comptes Rendus*, tome 127, p. 911, 1898.

(2) LEBEAU et PICON. *Comptes Rendus*, tome 156, p. 1077, 1913.

Un gros matras d'essayeur d'un volume de 250 cc. et dont le col est coupé à 4 ou 5 centimètres de la panse est fermé par un bouchon de caoutchouc à deux trous. Dans l'un, on fixe un tube de verre dont une extrémité ne dépasse pas le col du matras et dont l'autre bout communique au moyen d'un caoutchouc à vide avec un tube de 76 centimètres plongeant de 2 à 3 centimètres dans du mercure. Dans l'autre trou, on fait passer le tube d'une ampoule à brôme de 60 cc. Ce dernier tube porte une soudure latérale formant T, et plonge jusqu'au milieu de la panse du matras. Le T est en relation au moyen d'un caoutchouc à vide avec un robinet à trois voies. Celui-ci est en communication d'une part avec l'appareil producteur de gaz acétylène purifié et sec et d'autre part avec le siphon d'ammoniac liquéfié. Ce siphon est muni d'un détendeur constitué par un petit robinet pointeau de 6 mm. de diamètre puis relié à un flacon rempli de soude caustique fondue et à un autre contenant du sodium filé. En outre, on crée entre le dernier flacon et le robinet à trois voies une dérivation formant un tube à 76 cm. plongeant de 10 centimètres dans du mercure et faisant soufape.

Le mode opératoire est le suivant :

L'appareil étant desséché au moyen d'un courant lent d'hydrogène sec qu'on fait arriver par l'extrémité supérieure de l'ampoule à brôme et le courant gazeux continuant à passer, on débouche le matras et on y introduit un poids connu de sodium qui ne doit pas être supérieur en grammes au cinquantième du volume de l'appareil en centimètres cubes. On rebouche le matras et on interrompt le courant de gaz sec après une minute.

Le matras est alors refroidi au-dessous de -40° au moyen d'un mélange réfrigérant acétone-neige carbonique ; une dépression se produit et on ouvre le robinet à trois voies pour faire passer du gaz ammoniac. Celui-ci chasse l'hydrogène puis se condense. Il est nécessaire d'obtenir un volume d'ammoniac liquide au moins égal en c. m. c. à quinze fois le poids en gramme du sodium mis en expérience. Lorsqu'une telle quantité du dissolvant est condensée, on interrompt le courant de gaz et on agite doucement de façon à bien dissoudre le sodium. On fait ensuite passer un courant lent d'acétylène, le tube d'arrivée de ce gaz plongeant d'un centimètre dans la solution de sodammonium. L'acétylène se combine en donnant naissance à de l'acétylène monosodé. On imprime au matras un mouvement circulaire pour accélérer la formation du dérivé sodé. D'autre part, le tube à 76 terminant l'appareil est remonté jusqu'à ce qu'il ne plonge plus que de quelques millimètres dans

le mercure, ce qui facilite le départ de l'éthylène encore gazeux à -80° .

Le courant d'acétylène et l'agitation sont maintenus jusqu'à ce que la décoloration, c'est-à-dire la transformation du sodammonium soit complète. A ce moment, la solution ammoniacale contient de l'acétylène monosodé en partie dissous, en partie cristallisé, un léger excès d'acétylène, de même qu'un peu d'éthylène. Il ne reste plus qu'à peser la quantité voulue de carbure halogéné liquide de façon à être certain d'opérer en présence d'un excès d'acétylène monosodé, à introduire le liquide dans l'ampoule à brôme puis à le laisser tomber goutte à goutte dans la solution ammoniacale maintenue à -40° et en remuant doucement.

Nous examinerons pour chaque dérivé halogéné essayé le mode opératoire qu'il convient d'employer pour procéder à l'isolement du carbure obtenu.

ÉTHERS HALOGÉNÉS DE L'ALCOOL ÉTHYLIQUE

Préparation du butine normal : $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{C} \equiv \text{CH}$

Les composés halogénés que l'on peut utiliser pour préparer le butine sont les dérivés monosubstitués de l'éthane. Nous avons constaté dans des essais préliminaires que le chlorure d'éthyle ne réagit que vers la température ordinaire, donc sous une pression voisine de sept atmosphères, que le bromure se transforme lentement à -40° et que seul l'iodure donne très rapidement le butine à cette basse température.

Dans une expérience, nous avons employé en opérant dans un matras de 500 c. m. c., 5 grammes de sodium, 80 c. m. c. d'ammoniac liquide et 31 grammes d'iodure d'éthyle bouillant à $72^{\circ}3$. La théorie indique 34 grammes pour cet iodure mais il est nécessaire de ne mettre que 31 grammes pour opérer en présence d'un excès d'acétylène monosodé.

Lorsque la réaction est effectuée, le butine formé est en présence d'une grande quantité d'ammoniac et d'un dérivé halogéné alcalin. Il est accompagné, en outre, de quelques c. m. c. d'acétylène dissous dans le mélange, ce gaz ayant été ajouté en léger excès lors de la préparation de l'acétylène monosodé pour assurer la transformation complète du sodammonium. Si la durée de l'opération n'a pas été suffisamment prolongée, il reste aussi une petite quantité de dérivé halogéné.

Pour isoler le carbure pur d'un tel milieu, on laisse la tempéra-

ture s'élever en faisant passer les produits gazeux dans deux laveurs. Le premier contient de l'eau pure, le second quelques c. m. c. d'acide sulfurique dilué au dixième. On dessèche les gaz non absorbés par passage dans un tube à chlorure de calcium puis on les recueille dans un condenseur refroidi à -80° et muni d'un thermomètre. Pour rassembler tout le butine dans ce condenseur on chauffe le ballon de réaction vers 60° . La combinaison ammoniacale $\text{NaI} \cdot 4\text{AzH}^3$ se décompose vers 50° et l'ammoniac formé entraîne le butine vers le condenseur.

Le butine liquéfié ne contient plus que des traces d'acétylène. Il est facile de séparer ces deux corps. Il suffit de sceller une extrémité du condenseur et de relier l'autre à une trompe à mercure. On maintient le liquide à -80° et on extrait à la trompe l'acétylène dissous ; le butine possède en effet une tension de vapeur moindre que 5 mm. à cette température. On constate que tout l'acétylène est enlevé lorsque le gaz extrait ne précipite plus en rouge par le chlorure cuivreux ammoniacal, mais seulement en jaune pâle. On procède alors à la distillation du butine pour constater que le corps est pur et bout à point fixe. Le thermomètre placé dans le condenseur sert à effectuer cette détermination.

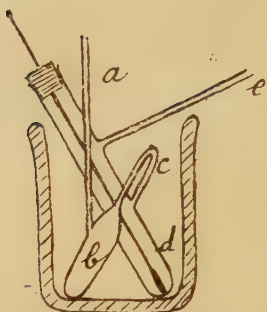
On peut aussi le purifier plus rapidement : on ajoute au butine impur une très petite quantité de nitrate d'argent pulvérisé, on maintient ensuite en contact pendant deux heures en agitant légèrement de temps à autre. L'acétylène précipite le premier et le liquide après décantation ou volatilisation à la température ordinaire donne le butine pur bouillant à point fixe.

En raison de la difficulté de la condensation totale du butine, le rendement en produit pur, n'est que de 81 0/0 soit 8 gr. 7 au lieu de 10 gr. 7.

Pour éviter d'employer plusieurs condenseurs ordinaires refroidis à -80° ce qui entraîne une grande consommation de neige carbonique, nous avons employé des condenseurs spéciaux ; tout d'abord un condenseur à tube interne pour l'arrivée des gaz et portant un réfrigérant à chlorure de méthyle soudé sur le tube de sortie.

Nous avons ensuite construit un condenseur double permettant d'obtenir une très bonne condensation des gaz et en outre d'effectuer la distillation du produit condensé.

Cet appareil comprend des tubes de verre *a*, *c*, *e*, d'un diamètre assez faible (4 mm. extérieur) d'une panse *b* faite avec le fond d'un tube à essai et servant de premier réservoir de condensation puis



du tube à essai *d* muni d'un thermomètre passant par le bouchon et servant à recueillir le produit condensé dans le petit tube *c*. L'inclinaison des diverses parties permet de donner à l'appareil de très faibles dimensions. Par suite il est possible de le plonger dans un bain d'acétone et neige carbonique contenu dans un vase à précipiter de 130 × 80 m/m. jusqu'au niveau indiqué sur la figure. Ainsi les tubes fins *a*, *b*, *e*, sont en partie et le tube *c* en totalité, refroidis à -80° ce qui assure une réfrigération énergique. •

La disposition des deux réservoirs *b* et *d* permet en inclinant l'appareil lorsque l'opération est terminée de siphonner entièrement dans le tube *d* le liquide contenu en *b* et de prendre la température d'ébullition du liquide condensé.

Dans le but de constater qu'aucune réaction secondaire ne diminue le rendement dans cette préparation, nous avons recherché s'il ne se produisait pas d'éthylamines par action de l'ammoniac liquide sur l'iodure d'éthyle.

Nous avons montré précédemment que cette dernière action est lente, qu'un quart seulement de l'iodure se transforme par un contact de quinze minutes vers -40° et qu'il faut un contact de douze heures à la température ordinaire à l'autoclave pour obtenir une action complète. On obtient alors des iodhydrates d'éthylamines spécialement celui de la monoéthylamine. Mais comme nous le verrons à propos de l'iodure d'isobutyle, l'acétylène monosodé décomposant l'iodure d'ammonium et les iodhydrates d'amines en libérant les bases de ces sels, les amines formées pouvaient donc se trouver à l'état libre. Pour le constater, les gaz dégagés pendant que l'appareil revenait à la température ordinaire et qu'on le chauffait jusqu'à 60° ont été recueillis dans l'acide chlorhydrique dilué ; le résidu contenu dans le ballon a été aussi traité par un léger excès d'acide chlorhydrique. Les deux liqueurs chlorhydriques ont été évaporées à part, leurs résidus secs repris par l'alcool absolu,

les solutions alcooliques filtrées, puis après évaporation de l'alcool, les chlorhydrates décomposés par de la soude au tiers. Dans les deux essais on n'a pas obtenu d'éthylamines. On peut donc dire que l'action de l'ammoniac sur l'iodure d'éthyle est trop lente pour produire une réaction secondaire avec formation de quantités appréciables d'amines pendant la préparation du butine.

La formule de la réaction vérifiée quantitativement pour l'allylène semble donc être encore vraie quantitativement pour le butine. Ce carbure se forme suivant l'équation :



Les combustions eudiométriques du butine ont donné les chiffres suivants :

	N° 1		N° 2	
Prise d'essai.....	0.56	Chiffre	0.45	Chiffre
Oxygène	6.7	théorique	8.1	théorique
Contraction	1.41	1.40	1.15	1.125
Acide carbonique	2.25	2.24	1.80	1.80
Oxygène consommé ...	3.1	3.08	2.50	2.475

IODURE DE PROPYLE NORMAL

Préparation du pentine normale $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{C} \equiv \text{CH}$ (1)

L'iodure de propyle normal ne réagit pas à la pression ordinaire sur la solution ammoniacale d'acétylène monosodé mais il fournit, après agitation avec elle, une masse laiteuse homogène dans laquelle la réaction se déclare vers -20° quand la solution ammoniacale est devenue très concentrée. Pour avoir une action complète, il faut soumettre le mélange à une pression d'une atmosphère. A cette fin, le matras est mis en communication avec un tube manométrique à mercure, le bouchon et les joints de l'appareil sont solidement fixés par des ligatures à la ficelle. On laisse alors la température s'élever de quelques degrés jusqu'à ce que l'excès de pression atteigne une atmosphère. Le contact est maintenu quinze minutes à cette nouvelle température puis on refroidit à nouveau. Le matras séparé du manomètre est ensuite mis en communication avec les appareils de condensation qui sont identiques à ceux ayant servi pour le butine. Le mode opératoire est le même, mais comme le pentine bout vers 40° , on chauffe le matras jusqu'à 70° , les

(1) Picon, *Comptes Rendus*, tome 158, p. 1346, 1914.

deux flacons laveurs et le tube à chlorure de calcium à 50°. Enfin on distille le pentine condensé pour s'assurer qu'il bout intégralement à 40°.

Dans une expérience nous avons employé 5 grammes de sodium, 80 cmc. d'ammoniac liquide et 23 grammes d'iodure de propyle normal distillant à 98° sous 744 mm. de pression. Pour la séparation de l'ammoniac on a employé dans les laveurs 150 cmc. d'eau. On recueille finalement après la distillation à 40° 6 gr. 5 de pentine soit un rendement de 72 0/0.

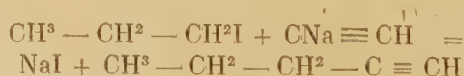
Dans un essai spécial nous avons vérifié qu'il ne se produisait pas dans cette réaction de carbure éthylnique tel que le propylène provenant de l'iodure de propyle par élimination d'une molécule d'acide iodhydrique.

Ayant opéré sur 0 gr. 50 de sodium, 10 cmc. d'ammoniac liquide, un très léger excès d'acétylène monosodé, nous avons introduit dans le ballon 2 gr. 50 d'iodure de propyle normal puis nous avons laissé le mélange s'échauffer en le soumettant à une pression d'une atmosphère pendant quinze minutes.

Nous avons ensuite laissé les gaz se dégager dans une cloche munie d'un robinet placée sur une cuve à mercure et remplie par 25 cmc. d'une solution d'acide sulfurique au tiers et du mercure. Au-dessus du robinet, la cloche porte une ampoule de verre de 60 cmc. environ et relié à une trompe à mercure. Après avoir recueilli tous les gaz dans la cloche on fait passer la solution sulfurique au-dessus du robinet et au moyen de la trompe on extrait les gaz dissous dans le liquide. En recommençant la même opération avec une quantité suffisante d'iodomercure de potassium en solution aqueuse et alcaline, on élimine le léger excès d'acétylène et le pentine. Le résidu gazeux est constitué par une petite quantité d'air.

Des conditions de cette expérience, nous pouvons conclure que la réaction de l'acétylène monosodé sur l'iodure de propyle ne produit pas de carbure éthylnique : tout au plus, il peut s'en former des traces ou une quantité inférieure à 3 0/0 (limite d'erreur possible de notre essai) pouvant provenir d'une impureté de l'iodure de propyle employé.

On peut donc admettre que la réaction se passe bien comme pour les homologues inférieurs suivant l'équation :



Le rendement a été de 72 0/0, il est inférieur au rendement réel par suite d'une condensation imparfaite du carbure et à la solubilité de ce dernier dans les eaux acides servant à séparer l'ammoniac.

La combustion de ce corps donne les chiffres suivants :

	Chiffre théorique pour C ³ H ⁸	Trouvé: I	II
Carbone	88.235	88.00	87.94
Hydrogène	11.765	12.08	11.97
	100.000	100.08	99.91

DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DE L'ALCOOL ISOPROPYLIQUE

Préparation du propylène : $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH}^2$

Le chlorure d'isopropyle $\text{CH}^3 - \text{CHCl} - \text{CH}^3$ distillé à 37° sous la pression normale ne réagit sur une solution ammoniacale d'acétylène monosodé ni à la pression ordinaire vers -40° ni même à la température ordinaire. Pour élever ainsi la température on enferme le matras dans un autoclave. Cet appareil, qui nous a servi dans notre étude en collaboration avec M. Lebeau (1) de l'action hydrogénante du sodammonium sur les carbures d'hydrogène, est construit en acier étiré et éprouvé à trente atmosphères. Son couvercle possède trois ouvertures, l'une communique au moyen d'un tube flexible en acier avec un manomètre gradué jusqu'à 25 atmosphères, la seconde avec une soupape de sûreté, la troisième avec un robinet à pointeau permettant de laisser dégager les gaz enfermés dans l'instrument. Le joint entre le couvercle et le corps de l'autoclave est obtenu par le vissage de dix boulons et l'écrasement d'une rondelle de plomb. Cet autoclave est mobile autour d'un axe horizontal afin de permettre l'agitation du contenu de l'appareil.

Le mélange de chlorure de propyle, d'ammoniac et d'acétylène monosodé ne réagit pas à la température ordinaire dans l'autoclave ; on peut régénérer intégralement le chlorure d'isopropyle et constater qu'il ne s'est pas formé de traces de chlorure de sodium.

Si, par contre, on ajoute au mélange précédent une petite quantité de noir de platine préparé suivant les indications de M. Vavon (2) et qu'on élève ensuite progressivement la température

(1) P. LEBEAU et M. PICON. *Comptes Rendus*, tome 158, p. 1514, 1914.

(2) VAVON, *Thèse de doctorat ès-sciences*, Paris, 1913, p. 19.

jusqu'à 40° dans l'autoclave, la pression atteint quinze atmosphères et l'attaque du chlorure d'isopropyle se produit. Après avoir maintenu quelques minutes à 40°, on laisse les gaz s'échapper dans un appareil comprenant un laveur à acide sulfurique dilué au tiers, un tube à chlorure de calcium fondu, un condenseur double refroidi à -80° et un autre tube à potasse fondue. Lorsque le dégagement gazeux a cessé, on réchauffe l'autoclave, le flacon laveur et le premier tubé à 60° de manière à volatiliser le carbure acétylénique qui aurait pu se condenser. Les produits volatils de la réaction se trouvent ainsi réunis dans le condenseur sauf une proportion notable d'acétylène qui ne s'est pas liquéfié à -80°. Ces produits forment un liquide incolore bouillant entre -50° et + 40°. Séparés par distillation, ils donnent du propylène (environ 50 0/0 de la quantité théorique) et du chlorure d'isopropyle inaltéré. On recueille en outre une petite quantité de gaz acétylène dissous dans le propylène. On ne trouve pas trace d'autres carbures. Dans cette réaction de l'acétylène monosodé sur le chlorure d'isopropyle, il ne se produit pas de carbure acétylénique vrai.

La transformation est incomplète et l'on peut retrouver dans le résidu une partie de l'acétylène monosodé inattaqué, le reste ayant fourni du chlorure de sodium.

Le propylène a été traité par une solution aqueuse et alcaline d'iodomercurate de potassium dans les conditions indiquées par MM. P. Lebeau et A. Damiens (1) afin de le priver d'acétylène puis séché sur la potasse fondue et ensuite condensé à -80°. A cette température, le chlorure d'isopropyle n'a aucune tension de vapeur et en faisant le vide avec une trompe à mercure sur le gaz liquéfié, on extrait d'abord de l'air chargé de propylène puis bientôt du propylène pur.

Si on a de l'air liquide à sa disposition, il vaut mieux refroidir au début à -190° puis après avoir enlevé l'air en faisant le vide on réchauffe par un bain à -80° et on extrait le propylène pur. Le gaz ainsi purifié a donné par combustion eudiométrique les résultats suivants :

	Analyse N° 1		N° 2	
Prise d'essai	0.86	Chiffre théorique	0.505	Chiffre théorique
Contraction	2.16	2.15	1.26	1.26
Avide carbonique ..	2.55	2.58	1.5	1.515
Oxygène consommé ..	3.85	3.87	2.26	2.27

(1) P. LEBEAU et A. DAMIENS. *Comptes Rendus*, tome 156. p. 577, 1913.

Ces chiffres correspondent donc à un gaz pur.

La même expérience répétée avec du chlorure d'isopropyle (10 grammes) de l'ammoniac (125 cmc.) et du noir de platine (0 gr. 75) mais en l'absence d'acétylène monosodé ne fournit qu'une transformation à peu près nulle.

En présence de zinc en limaille (3 grammes) et d'acétylène monosodé (3 grammes de sodium) le chlorure d'isopropyle (9 grammes) donne naissance dans les mêmes conditions de température non plus à du propylène mais à un mélange de 22,5 0/0 de propane et de 77,5 0/0 de propylène dont les proportions ont été déterminées par absorption du propylène au moyen de l'acide sulfurique concentré.

Le propane ainsi séparé fournit les combustions eudiométriques suivantes :

	Analyse N° 1		N° 2	
Prise d'essai	0.51	Chiffre théorique	0.58	Chiffre théorique
Contraction	1.51	1.53	1.73	1.74
Acide carbonique	1.50	1.53	1.70	1.74
Oxygène consommé ..	2.50	2.55	2.85	2.90

Le mélange gazeux donne par combustion les résultats qui suivent et qui correspondent sensiblement au mélange de 22,5 de propane et de 77,5 de propylène.

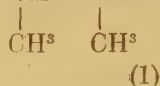
	Analyse N° 1		N° 2	
Prise d'essai	0.67	Chiffre théorique	0.45	Chiffre théorique
Contraction	1.72	1.75	1.18	1.175
Acide carbonique	2.05	2.01	1.32	1.35
Oxygène consommé ..	3.10	3.09	2.05	2.07

Dans l'autoclave, on retrouve la moitié du zinc à l'état métallique et l'autre moitié transformée en chlorure.

La formation de propane dans cette expérience est due à la présence du zinc métallique. On sait déjà que le même métal, soit en présence d'eau, soit en présence d'alcool absolu fournit des carbures saturés avec les dérivés halogénés. L'hydrogène nécessaire à la formation du carbure provient alors de l'eau ou de l'alcool. Dans la réaction que nous signalons plus haut, le milieu est rigoureusement anhydre et l'atome d'hydrogène nécessaire à la formation du propane provient d'une autre molécule de chlorure d'isopropyle qui, en se décomposant, fournit du propylène, du chlorure de zinc et de l'hydrogène.

Il semblait plus rationnel de s'attendre à la formation dans ce

milieu anhydre, du carbure provenant de la condensation de deux restes isopropyle soit le diisopropyle. Le sodium permet en effet d'obtenir ces carbures condensés en réagissant sur les dérivés halogénés. Toutefois, le sodium lui-même en présence des dérivés de l'alcool isopropylique fournit un mélange de propylène, de propane et de diisopropyle bouillant à 58° : $\text{CH}^3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}^3$



On ne saurait donc conclure de l'expérience précédente que le zinc dans l'ammoniac liquide permet d'obtenir avec tous les dérivés halogénés des carbures saturés ayant le même nombre d'atomes de carbone.

L'iodure d'isopropyle ne réagit pas à -40° sur l'acétylène monosodé mais lorsque le mélange contenu dans l'autoclave atteint la température ordinaire, la réaction se produit avec formation de propylène. Après avoir laissé les gaz se dégager dans un appareil semblable à celui décrit pour le chlorure d'isopropyle, et après avoir chauffé vers 60° pour réunir dans le condenseur tous les produits volatils, on trouve dans l'autoclave un résidu formé par une petite quantité d'acétylène monosodé qui est toujours employé en léger excès, par de l'iodure de sodium et de l'ammoniac combiné à l'iodure alcalin. On ne trouve plus d'iodure d'isopropyle ; la réaction a été complète.

En employant 3 gr. 50 de sodium, 90 cmc. d'ammoniac, un léger excès d'acétylène et 20 grammes d'iodure, on recueille 4 gr. 10 de propylène au lieu du poids théorique (4 gr. 90) soit un rendement de 83 0/0.

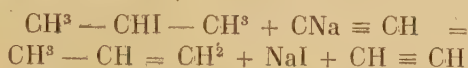
Les combustions eudiométriques de ce gaz purifié ainsi qu'il a été dit pour le chlorure d'isopropyle, donnent les résultats ci-dessous :

	Analyse N° 1		N° 2	
Prise d'essai	0.85	Chiffre théorique	0.72	Chiffre théor.
Contraction	2.13	2.125	1.82	1.80
Acide carbonique	2.50	2.55	2.15	2.16
Oxygène consommé	3.77	3.825	3.25	3.24

Le rendement en propylène, la décomposition à peu près complète de l'acétylène monosodé employé en léger excès, et la for-

(1) SCHORLEMMER. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome 144, p. 184, 1867.

mation d'iodure de sodium conduisent à admettre pour la réaction l'équation suivante :



L'iodure réagit donc beaucoup plus facilement que le chlorure. Une remarque analogue a déjà été faite dans la préparation du butine à partir des dérivés halogénés de l'alcool éthylique.

Nous voyons donc que lorsqu'on fait agir l'acétylène monosodé sur les éthers halogénés de l'alcool isopropylique, alcool secondaire, il ne se forme plus de carbure acétylénique vrai.

Cependant le carbure devant prendre naissance est l'isopentine



de nombreux auteurs : Bruylants (1), Elterkow (2), Flawitzk et Kri-low (3), Faworsky (4) et M. Béhal (5).

Ses propriétés sont très nettes :

Oxydé par le mélange chromique, il fournit de l'acétone, de l'acide acétique et de l'acide isobutyrique.

Hydraté par l'acide sulfurique de densité 1,64 il fournit la cétone correspondante.

Il précipite en jaune le chlorure cuivreux ammoniacal et en blanc l'azotate d'argent ammoniacal tandis que le diméthylallène ne donne aucun précipité avec le nitrate d'argent.

La potasse alcoolique à 150° fournit le diméthylallène bouillant vers 40°.

Le point d'ébullition est de 28°-29° sous la pression de 751 m/m, il diffère nettement de celui du pentine normal qui est de 40°.

Si ce carbure ne se produit pas dans l'action de l'acétylène monosodé sur les éthers halogénés de l'alcool isopropylique c'est que ces derniers dérivés ne sont pas capables de perdre leur atôme d'halogène sans éliminer en même temps un atôme d'hydrogène lié au carbone voisin.

(1) BRUYLANTS. *Berichte der deutschen ch. Gesells.*, tome 8, p. 407 et 413, 1875.

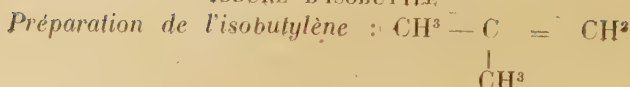
(2) ELTERKOW. *Journ. Soc. phys. Chim. Russe*, tome 9, p. 222 et 224,

(3) FLAWITZKI et KRILOW, *Journ. Soc. phys. Chim. Russe*, tome 10, p. 342.

(4) FAWORSKY. *Journ. Soc. phys. Chim. Russe*, tome 19, u, 558,

(5) BÉHAL, *Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, tome 15, p. 286, 1888.

IODURE D'ISOBUTYLE



L'iodure d'isobutyle $\text{CH}^3 - \underset{\text{CH}^3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2\text{I}$ que nous avons utilisé bouillait à 119° sous la pression normale.

Ce composé ne réagit pas sur l'acétylène monosodé à —40° mais si on met le mélange à l'autoclave pour le laisser revenir à la température ordinaire, la réaction s'effectue. Les produits volatils formés sont isolés comme nous l'avons indiqué pour le propylène. Ils sont constitués par un mélange d'acétylène et d'isobutylène bouillant de —12° à 6° : la majeure partie à cette dernière température. Il reste aussi quelques gouttes de liquide ne distillant pas à la température ordinaire constitué par un carbure acétylénique vrai précipitant en jaune par le chlorure cuivreux ammoniacal, et en blanc par l'azotate d'argent en solution alcoolique ou ammoniacale et par l'iodomercure de potassium en solution alcaline. Ces quelques gouttes ne représentent du reste pas plus de 1 0/0 de l'iodure d'isobutyle employé.

Dans le résidu privé d'isobutylène, on ne retrouve plus d'iodure d'isobutyle, mais par contre une petite quantité d'acétylène monosodé non décomposé, de l'iodure de sodium et de l'ammoniac. Cet ammoniac se dégage lentement mais intégralement dans le vide de la trompe à eau. Le résidu contient donc bien de l'iodure de sodium.

L'isobutylène obtenu est séparé de l'acétylène et du carbure acétylénique vrai liquide qu'il contient par contact du gaz liquéfié avec une petite quantité de nitrate d'argent pulvérisé pendant trente minutes et une légère agitation puis on le sèche sur la potasse fondue.

Les combustions eudiométriques donnent les chiffres ci-après :

Analyse N° 1			N° 2	
Prise d'essai	0.80	Chiffre théorique	1.02	Chiffre théorique
Contraction	2.45	2.40	3.02	3.06
Acide carbonique	3.20	3.20	4.07	4.08
Oxygène consommé ..	4.85	4.80	6.07	6.12

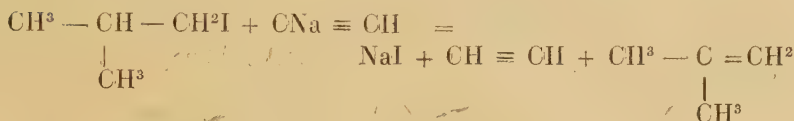
En opérant sur 8 gr. de sodium, 120 cc. d'ammoniac, un léger excès d'acétylène et 63 gr. d'iodure d'isobutyle, on emploie un flacon laveur de 500 cc. contenant 300 cc. d'acide sulfurique au tiers pour absorber l'ammoniac.

On recueille plus de 18 grammes d'isobutylène purifié ce qui fournit un rendement de 95 %.

Le résidu contient environ 50 gr. d'iodure de sodium.

Dans un autre essai effectué en tube scellé et que nous indiquons plus loin avec détail, on a pu en partant de 0 gr. 87 d'iodure d'isobutyle recueillir 100 cc. d'isobutylène et 95 cc. d'acétylène.

L'équation suivante :



correspond à 106 cc. de chacun des deux gaz pour 0 gr. 87 d'iodure d'isobutyle. On peut donc dire que la réaction est quantitative car les quelques cc. de gaz non isolés sont restés dissous dans les 25 cc. de solution aqueuse d'acide sulfurique dilué ayant servi à absorber l'ammoniac.

Nous signalerons que M. Matignon (1) en étudiant les propriétés du carbure de sodium C^2Na^2 a indiqué qu'on obtient de l'isobutylène avec l'iodure d'isobutyle et qu'il semble se former des carbures acétyléniques bisubstitués avec les iodures plus stables.

La formation au moyen de l'acétylène monosodé et avec des rendements à peu près théoriques, d'une part de carbures acétyléniques vrais et d'autre part de carbures éthyléniques contenant deux atomes de carbone en moins suivant le dérivé halogéné employé, nous a encouragé à rechercher s'il était facile d'expliquer la formation de ces deux types de réaction.

Dans la formation des carbures acétyléniques vrais représentée par la formule $\text{CH} \equiv \text{CNa} + \text{RI} = \text{NaI} + \text{R} - \text{C} \equiv \text{CH}$ le mécanisme de la réaction paraît très simple. Un atome de sodium se combinant directement à un atome d'halogène, les deux restes de molécules carbonées se soudent.

La formation de l'isobutylène par contre peut être exprimée par l'équation suivante :



(1) MATIGNON. *Comptes Rendus*, tome 125, p. 1033, 1897.

L'acétylène monosodé fournit donc ici une réaction comparable à celle que donne la soude sur le même iodure



Ceci nous a conduit à rechercher 1° si l'action de traces d'eau capables de fournir de la soude avec l'acétylène monosodé n'intervenait pas d'une façon notable dans cette réaction et 2° l'influence des réactions secondaires entre l'iodure d'isobutyle et l'ammoniac liquide.

Influence des traces d'eau introduites pendant les manipulations.

Afin de déterminer cette influence, nous avons effectué quelques essais en opérant en l'absence de toute trace d'humidité. Pour produire une quantité suffisante d'acétylène monosodé dans un tube scellé, c'est-à-dire dans un récipient de faible volume, il est nécessaire, si on ne dispose pas d'air liquide, que le reste de l'appareil, si compliqué soit-il, ait le plus petit volume possible. On ne peut en effet déplacer l'éthylène formé par l'acétylène venu au contact du sodammonium qu'en faisant le vide dans l'appareil. Si le volume de ce dernier est grand par rapport à celui du tube scellé, une proportion très grande d'acétylène n'arrive pas au contact du sodammonium et ne fournit pas de dérivé sodé.

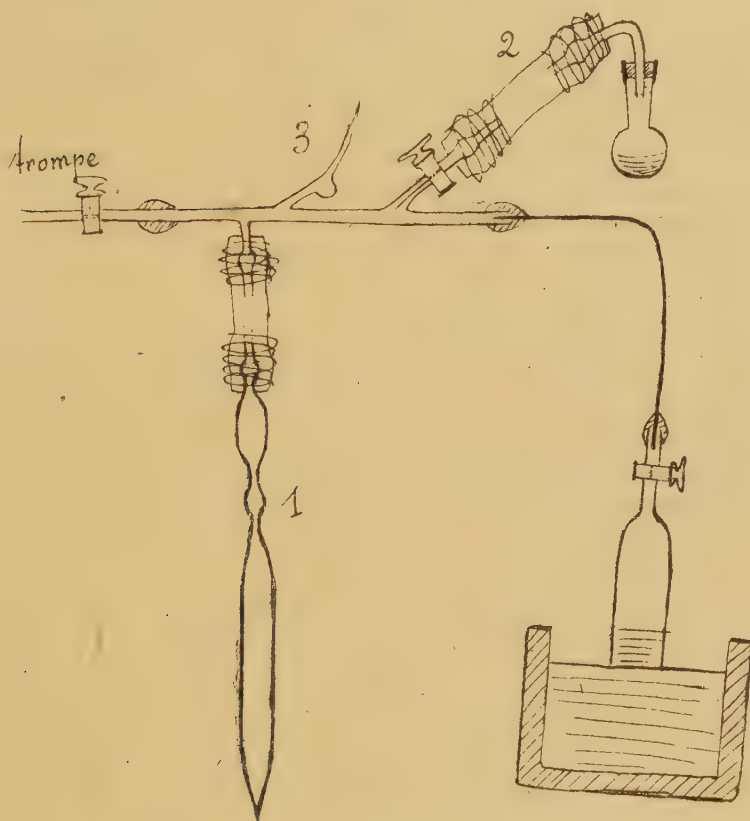
Nous avons d'abord produit de l'acétylène pur exempt d'air par le procédé suivant :

On prépare 2 grammes d'acétylène monosodé sans précautions spéciales dans un récipient en verre dont le bouchon rodé porte deux tubes. L'un d'eux plonge dans l'appareil et, dans sa partie externe, porte un robinet suivi d'un entonnoir. Lorsque l'acétylène monosodé est formé puis privé d'ammoniac en revenant à la température ordinaire, on relie le second tube de l'appareil à une trompe à mercure au moyen d'un joint au mastic Golaz. Le vide étant fait, on laisse pénétrer quelques cc. d'eau par le tube à entonnoir. De l'acétylène pur se dégage, on le recueille sur le mercure dans une cloche à gaz munie d'un robinet et on le dessèche par un contact de vingt-quatre heures avec un fragment de soude caustique fondue.

L'appareil dans lequel la réaction doit être effectuée est construit de la façon suivante :

Sur un tube en verre épais et de petit diamètre on soude trois

dérivations. La première est formée par un tube court muni d'une olive, la deuxième par un robinet à tube capillaire et la troisième par un tube portant une ampoule d'une capacité de 2 cc. environ et terminée par une pointe effilée fermée.



Les extrémités du tube central sont reliées d'une part à une trompe à mercure et d'autre part à la cloche contenant l'acétylène pur au moyen d'un tube de plomb. A chacune des dérivation 1 et 2 on assujettit un morceau de caoutchouc à vide long de dix centimètres. L'extrémité libre de chacun de ces tubes est bouchée par une ampoule de verre contenant un fragment de sodium. Après avoir fait le vide dans l'appareil on le laisse se sécher pendant 12 heures puis on fait rentrer de l'air sec après avoir brisé la pointe de la 3^e dérivation. On scelle à nouveau et on laisse quelques heures au repos pour être parfaitement assuré de la dessiccation. Après avoir dé-

bouché le caoutchouc de la dérivation 2, on y adapte le tube de dégagement d'un petit ballon contenant une solution bouillante étendue de sodammonium dans l'ammoniac liquide. Tous les joints de l'appareil sont assurés par des ligatures en caoutchouc. Pendant que le gaz ammoniac se dégage par la trompe à mercure, on débouche la dérivation 1 et y adapte un tube de verre épais muni de plusieurs rétrécissements, les uns pour assurer l'adhérence avec le tube de caoutchouc, les autres pour faciliter la fermeture au chalumeau de ce tube, à la fin de l'expérience.

Avant sa mise en place, le tube a été rempli d'hydrogène sec, puis pendant que le courant de gaz passait dans le tube, on y a fait tomber trois centimètres de sodium passé à la presse avec filière de 2 m/m de diamètre, soit un poids approximatif de 0 gr. 10 de métal.

Le ballon contenant le sodammonium est alors soumis à une température de -80° , puis au moyen de la trompe, on enlève les gaz contenus dans l'appareil autres que l'ammoniac. Ensuite on refroidit le tube 1 et on y condense 5 cc. d'ammoniac, en permettant à la solution de sodammonium en 2 de se réchauffer. Le robinet est alors fermé et la dernière solution refroidie à -80° . On introduit dans l'appareil une petite quantité d'acétylène et le tube 1 est agité jusqu'à ce que la surface du sodammonium qu'il contient, ne se décolore plus.

L'extraction à la trompe à mercure permet de retirer l'éthylène en même temps qu'une certaine quantité d'acétylène qui n'a pas réagi. On recommence cette dernière opération (15 à 20 fois s'il est nécessaire), jusqu'à ce que le sodammonium contenu dans le tube soit complètement décoloré.

On extrait ensuite l'acétylène en excès et l'éthylène dissous, en laissant le tube revenir à la température ordinaire, puis en y faisant le vide avec la trompe. Il ne reste plus que de l'acétylène monosodé pur. Le tube 1 est refroidi à -80° , puis on y condense à nouveau 5 cc. d'ammoniac liquide en ouvrant le robinet 2 et en laissant se réchauffer la solution de sodammonium.

On retire le tube 1 du mélange réfrigérant et pendant que l'ammoniac qu'il contient se volatilise en partie et se dégage par la trompe, on casse la pointe de la dérivation 3 pour y introduire l'extrémité d'un appareil distillatoire à iodure d'isobutyle. La distillation est commencée quelque temps auparavant et on recueille dans l'ampoule de la dérivation 3 un demi cc. de liquide, soit environ 0 gr. 80 de dérivé halogéné pur.

L'extrémité de la dérivation est ensuite scellée, le robinet 2 fermé

et l'appareil énergiquement refroidi en 1 et 2. En chauffant l'ampoule l'iodure d'isobutyle, on fait passer ce corps dans le tube contenant l'acétylène monosodé.

Enfin on laisse la pression dans l'appareil remonter jusqu'à 72 à 73 centimètres de mercure et on scelle lentement le tube sous cette faible dépression.

Le tube scellé est placé dans un tube en acier pendant trente-six heures. On agite de temps à autre le liquide, en inclinant et relevant le tube d'acier.

Puis après avoir refroidi le tube scellé à -80° , on trace un trait de lime sur la pointe et on le relie à une trompe à mercure au moyen d'un tube de caoutchouc à vide. Ayant alors fait le vide, on brise la pointe et les gaz qui se dégagent pendant le réchauffement sont recueillis dans une éprouvette placée sur le mercure et contenant 25 cc. d'acide sulfurique au cinquième. On extrait enfin au moyen de la trompe les gaz contenus dans le tube scellé.

Dans une expérience, nous avons recueilli 195 cc. de gaz non dissous. Au moyen d'une solution aqueuse et alcaline d'iodomercure de potassium, on a absorbé l'acétylène et on a vérifié que le gaz restant était bien de l'isobutylène absorbable par l'acide sulfurique concentré. Le mélange gazeux contient 95 cc. d'acétylène et 100 cc. d'isobutylène.

Le tube scellé renfermait 0 gr. 60 d'iode à l'état d'iodure de sodium correspondant à 0 gr. 87 d'iodure d'isobutyle. Cette quantité doit donner d'après la formule écrite plus haut 106 cc. d'isobutylène et 106 cc. d'acétylène. Les différences entre ces quantités théoriques et les chiffres trouvés sont dues à la solubilité des gaz dans les 25 cc. de solution acide destinée à absorber l'ammoniac.

Dans une seconde expérience, nous avons employé à peu près la même quantité de sodium, mais un léger excès d'iodure d'isobutyle. L'acétylène monosodé a été dans ce cas complètement décomposé, mais il restait une petite quantité d'iodure d'isobutyle. Les volumes de l'acétylène et de l'isobutylène formés étaient encore en proportions semblables.

La réaction entre l'acétylène monosodé et l'iodure d'isobutyle est donc équimoléculaire et totale. La présence ou l'absence de traces d'eau pouvant former une petite quantité de soude n'amène aucun changement dans la réaction, soit au point de vue du rendement, soit au point de vue de la vitesse du phénomène.

Nous avons vérifié ce fait en examinant l'action de la soude caustique sur le mélange d'ammoniac et d'iodure d'isobutyle.

La soude, provenant de la fusion ignée de cet alcali, a été pul-

vérisée dans un mortier chauffé et lorsque la température était encore suffisante pour qu'elle soit à l'état pâteux. Après pulvérisation, la soude a été mise à refroidir dans un tube sec bouché à l'émeri.

Après un contact de quarante heures à l'autoclave à la température ordinaire entre 4 gr. 50 de soude, 60 cc. d'ammoniac et 24 gr. d'iode, on a pu isoler 0 gr. 75 d'isobutylène bouillant à -6° , 7 gr. 50 d'iode d'isobutyle inattaqué, 5 gr. d'un mélange d'isobutylamines et dans le résidu, 11 gr. 24 d'iode à l'état d'iode minéral correspondant à 16 gr. 30 d'iode d'isobutyle transformé.

Dans cette expérience, les deux tiers de l'iodeur organique se sont donc transformés et le rendement en isobutylène est de 15 0/0 par rapport à l'iodeur entré en réaction. Ce sont là les caractéristiques de l'action de l'ammoniac liquide seul sur l'iodeur d'isobutyle.

En définitive on peut conclure que ce ne sont pas les traces d'eau ou de soude qui déterminent la formation des carbures éthyléniques.

Influence des réactions secondaires entre l'iodeur d'isobutyle et l'ammoniac liquide.

Dans le chapitre III de ce travail, nous avons étudié l'action entre ces deux composés.

Elle est lente : même après quarante-huit heures de contact à l'autoclave à la température ordinaire et trente minutes d'agitation, on peut encore retrouver un tiers d'iodeur non attaqué. Les deux autres tiers fournissent 10 à 15 0/0 d'isobutylène, près de 25 0/0 de monoisobutylamine à l'état d'iodhydrate et environ 60 0/0 d'amines libres constituées par un mélange de 15 0/0 de monoisobutylamine et de 15 0/0 de di et de triisobutylamines.

La même réaction faite à l'abri de traces d'eau fournit des résultats identiques.

Si on opère en présence de noir de platine (0 gr. 75 pour 60 gr. de dérivé halogéné), la réaction reste la même, ainsi que le rendement en isobutylène.

Nous retrouvons dans cette action secondaire de l'ammoniac liquide quelques-unes des conditions qui accompagnent la formation des carbures éthyléniques, à partir des iodures alcooliques et de l'acétylène monosodé : c'est-à-dire une vitesse de réaction faible, la nécessité d'opérer à la température ordinaire et l'obtention d'isobutylène. Toutefois, la formation de ce dernier corps est loin d'être intégrale comme en présence d'acétylène monosodé.

On est ainsi conduit à supposer que l'acétylène monosodé favorise les réactions secondaires et réagit sur les produits formés dans l'action de l'ammoniac liquide sur l'iodure d'isobutyle. Pour le constater, nous avons fait l'expérience suivante : Nous avons maintenu à l'autoclave 150 cc. d'ammoniac et 40 gr. d'iodure d'isobutyle pendant une durée de soixante-dix heures et une agitation de trente minutes en quinze reprises différentes. Après avoir laissé les gaz se dégager à la température ordinaire, de façon à éliminer la petite quantité d'isobutylène déjà formé, on a versé le résidu constitué par deux couches liquides dans une solution d'acétylène monosodé (7 gr. de sodium et 150 cc. d'ammoniac). Après quarante-huit heures de contact à l'autoclave, on a pu isoler 4 gr. 50 d'isobutylène et 5 gr. 50 d'amines libres distillant de 65° à 140°.

Ces amines libres contiennent plus de dérivés secondaires ou tertiaires que dans l'essai fait avec l'ammoniac liquide seul. Le titrage alcalimétrique fournit, en effet, un résultat analogue à celui d'un mélange de 2/5 de monoisobutylamine et 3,5 de diisobutylamine au lieu de 3/4 de base primaire et 1/4 de base secondaire. Ce résultat est du reste en accord avec ce qu'on connaît de la réaction d'Hoffmann, les bases les moins substituées engendrant lentement des bases plus substituées.

De même on ne peut retrouver l'iodhydrate de monoisobutylamine, peut-être parce que ce sel a été décomposé par l'ammoniac liquide, pour fournir les bases secondaire ou tertiaire.

En analysant le résidu, on constate que l'acétylène monosodé s'est à peu près complètement transformé en acétylène et iodure de sodium; par contre l'iodure d'ammonium et l'iodhydrate de monoisobutylamine formés avant l'addition de l'acétylène monosodé ont disparu.

Nous avons, du reste, vérifié dans un essai spécial, que l'acétylène monosodé (1 gr. de sodium) dissous dans l'ammoniac liquide décompose l'iodhydrate de monoisobutylamine (5 gr. 50). Il ne se forme pas alors d'isobutylène, mais de la diisobutylamine libre distillant à 125°-130°.

En résumé, les amines formées par un contact préalable entre l'ammoniac liquide et l'iodure d'isobutyle ne réagissent pas sur l'acétylène monosodé, mais l'iodure d'isobutyle non encore attaqué est transformé intégralement en isobutylène. D'autre part, l'acétylène monosodé ajouté disparaît complètement en réagissant sur l'iodure d'ammonium et l'iodhydrate de monoisobutylamine et donne de l'acétylène, de l'ammoniac, de l'isobutylamine libre et de l'iodure de sodium.

Nous devons donc constater que la formation de carbure éthylénique au moyen de l'acétylène monosodé et de certains dérivés halogénés n'est pas due à la présence de traces d'eau ni à la réaction secondaire entre le dissolvant et le dérivé halogéné.

D'autres essais ont été tentés en supprimant l'ammoniac, mais ils ont donné des résultats négatifs, au point de vue de l'obtention de carbures acétyléniques vrais.

Ainsi après avoir transformé 1 gr. 87 de sodium en acétylène monosodé dissous dans l'ammoniac liquide, on a éliminé l'ammoniac en laissant revenir à la température ordinaire. L'acétylène monosodé ne fournit pas de composé ammoniacal et il est inutile de chauffer pour éliminer complètement le gaz.

On a ensuite ajouté 5 gr. d'iodure d'isobutyle, mais ce composé est resté inaltéré, même après une chauffe de huit heures à 100°.

Les recherches dans cette dernière voie pourraient être poursuivies en examinant l'action de catalyseurs par exemple en milieu étheré; soit le magnésium, le zinc ou le platine à l'état de traces pour amorcer la réaction.

Cette étude sortant du cadre que nous nous sommes tracé, nous l'avons momentanément abandonnée.

IODURE DE BUTYLE SECONDAIRE: $\text{CH}^3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}^3$

Préparation du Butène 2: $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3$

L'action de l'iodure de butyle secondaire sur l'acétylène monosodé est en tous points comparable à celle de l'iodure d'isobutyle. Elle est sensiblement nulle à -40° , mais elle devient complète à l'autoclave à la température ordinaire. Comme produits de la réaction, on isole un liquide, recueilli dans le condenseur à -80° , qui commence à distiller vers -10° , en dégageant de l'acétylène, mais qui passe pour la grande partie à 2° .

Il ne se forme pas de carbure acétylénique vrai liquide, ce qui semble bien indiquer que les traces de ces mêmes carbures obtenus avec l'iodure d'isopropyle et d'isobutyle sont dues à des impuretés des dérivés halogénés.

Le résidu contenu dans le matras renferme une petite quantité d'acétylène monosodé, de l'iodure de sodium et de l'ammoniac.

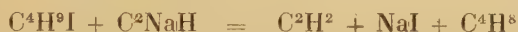
L'iodure alcoolique a complètement disparu.

Le butène 2 est séparé des traces d'acétylène qu'il contient en solution par agitation avec du nitrate d'argent pulvérisé.

En employant 3 gr. 50 de sodium, 60 cc. d'ammoniac liquéfié,

un léger excès d'acétylène et 25 gr. d'iodure de butyle secondaire distillant entre 117° et 119° sous la pression de 761 m/m., on peut recueillir 5 gr. 70 de butène 2 bouillant de 1° à 2°, soit un rendement de 75 0/0.

La formule de la réaction est semblable à celle que nous avons donnée pour l'iodure d'isobutyle :



Les combustions endiométriques conduisent aux résultats suivants :

	Analyse N° 1.		N° 2	
Prise d'essai	0.92	Chiffre théorique	0.80	Chiffre théorique
Contraction	2.79	2.76	2.42	2.4
Acide carbonique	3.65	3.68	3.25	3.2
Oxygène consommé ..	5.52	5.52	4.87	4.8

IODURE DE BUTYLE TERTIAIRE : $CH^3 - CI - CH^3$



Préparation de l'isobutylène : $CH^3 - C = CH^2$



L'iodure de butyle tertiaire donne, dans une action comparable à celle de l'iodure d'isobutyle, de l'isobutylène. On isole le carbure et on le purifie comme il a été dit à propos du précédent iodure.

En utilisant 2 gr. 65 de sodium transformé en acétylène monosodé, 45 cc. d'ammoniac liquide et 19 gr. d'iodure de butyle tertiaire bouillant entre 95° et 99° sous la pression ordinaire, on obtient dans le condenseur un liquide distillant entre — 12° et — 6°. Il est formé d'acétylène dissous, d'isobutylène et de traces de carbure acétylénique liquide à la température ordinaire, fournissant les caractères analytiques de ces derniers carbures.

L'isobutylène purifié par le nitrate d'argent s'obtient avec un rendement de 80 0/0.

Le résidu contenu dans le matras est constitué par une petite quantité d'acétylène monosodé, de l'iodure de sodium et de l'ammoniac. On ne retrouve plus d'iodure de butyle non décomposé.

Les combustions eudiométriques de l'isobutylène fournissent les chiffres suivants :

	Analyse N° 1		N° 2	
Prise d'essai	0.97	Chiffre théorique	0.61	Chiffre théorique
Contraction	2.99	2.91	1.81	1.83
Acide carbonique ..	3.95	3.88	2.4	2.44
Oxygène consommé ..	5.97	5.82	3.6	3.66

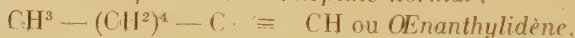
La réaction avec l'iodure de butyle tertiaire est donc complète et peut se formuler comme pour l'iodure d'isobutyle :



On n'obtient, en effet, que des traces de carbure acétylénique vrai liquide provenant vraisemblablement d'une faible quantité d'impureté contenue dans l'iodure de butyle tertiaire.

IODURE D'AMYLE NORMAL, PRIMAIRE : $CH^3 - (CH^2)^3 - CH^2I$

Préparation de l'heptène normal :



L'iodure d'amylo normal employé bouillait entre 151° et 155° sous la pression normale.

Si on met cet iodure au contact d'un léger excès d'acétylène monosodé et d'ammoniac liquide, la réaction est complète après plusieurs heures de séjour à l'autoclave à la température ordinaire. Pour isoler les produits volatils formés on fait passer les gaz contenus dans l'appareil dans un condenseur double refroidi entre + 25° et - 30° qui permet de recueillir le carbure acétylénique liquide formé soit l'heptène. L'ammoniac n'étant pas liquéfié à cette température se dégage et pour déterminer si ce gaz n'entraîne pas de corps volatils, on l'absorbe par de l'acide sulfurique dilué au tiers. Les autres gaz passent dans un tube de chlorure de calcium fondu où ils se dessèchent, puis dans un condenseur à - 80° où ils se liquéfient. L'appareil est terminé par un tube à potasse fondue. En chauffant ensuite l'autoclave au bain-marie bouillant, on observe que la combinaison ammoniacale d'iodure de sodium $NaI \cdot 4NH^3$ en se décomposant entraîne de l'heptène dans le condenseur à - 25°. Toutefois cette distillation est très lente, le carbure bouillant vers 100°.

En opérant sur 7 gr. 75 de sodium dissous dans 120 cc. d'ammoniac liquide, un léger excès d'acétylène et 60 gr. d'iodure, on recueille dans le condenseur à — 80°, 3 cc. de liquide distillant entre 25° et 100°. Il est constitué par un carbure éthylénique bouillant vers 30°, une petite quantité d'heptène passant vers 100° et du gaz acétylène dissous.

Nous avons caractérisé le carbure éthylénique sur la portion rectifiée entre 30° et 70°, après l'avoir purifiée par agitation et contact de trente minutes avec du nitrate d'argent pulvérisé. On isole ainsi 1 gr. de carbure distillant de 30° à 32°, ne précipitant plus par les réactifs des carbures acétyléniques vrais, mais décolorant instantanément l'eau de brome à froid et donnant un précipité jaune abondant avec le réactif de Denigès au sulfate mercurique.

Ce carbure n'est pas l'amylène normal dont le point d'ébullition est 39°-40°, mais vraisemblablement le méthyl 2 butène 1



petite quantité d'iodure d'amyle actif contenu dans l'iodure d'amyle utilisé. Nous verrons, en effet, qu'avec l'iodure d'isoamyle commercial contenant près de 25 0/0 d'iodure d'amyle actif, ce dernier dérivé halogéné produit de l'isoamylène distillant vers 29°.

Le condenseur à — 25° renferme de l'heptène, mais il en reste encore une proportion notable dans le résidu contenu dans l'autoclave. Pour en extraire le carbure, on décompose par l'eau, puis on décante la couche surnageante; on y ajoute le liquide du condenseur préalablement lavé à l'acide sulfurique dilué au dixième, puis on sèche le mélange au moyen du chlorure de calcium fondu. Par distillation on recueille entre 93° et 103°, 20 grammes d'heptène impur, soit un rendement de 69 0/0.

Le résidu est formé par un produit de condensation brun qui se décompose à la chaleur en fournissant un liquide distillant entre 165° et 200° et des matières charbonneuses.

L'heptène ne peut être séparé de ses produits de condensation par l'entraînement à la vapeur d'eau.

On peut employer l'action du sodammonium qui fournit deux tiers d'heptène sodé et un tiers d'heptène d'après l'équation que nous avons démontrée antérieurement, en collaboration avec M. Lebeau (1) pour l'allylène :



(1) P. LEBEAU et M. PICON, *Comptes Rendus*, tome 157, p. 137, 1913.

Il faut ajouter un léger excès du carbure à purifier, de façon à obtenir la décoloration de la solution ammoniacale de sodammonium. Pour 1 gr. 8 de sodium et 60 cc. d'ammoniac liquide, nous avons dû employer 12 gr. de carbure impur, soit un peu plus de la quantité indiquée par l'équation ci-dessus relative à l'allylène.

Quand l'ammoniac est volatilisé, on chauffe au bain-marie bouillant et on fait passer un courant lent d'hydrogène jusqu'à ce que le carbure éthylénique formé, c'est-à-dire l'heptène soit entièrement chassé ainsi que les impuretés volatiles ne se combinant pas au sodammonium. En décomposant ensuite la combinaison d'heptine sodé par l'eau et en entraînant le carbure régénéré par la vapeur d'eau, on obtient un carbure qui, après avoir été séché au contact de la potasse fondue distille entre 95° et 99° sous la pression normale. On recueille 7 grammes de ce carbure, soit un rendement de 58 0/0 au lieu de 66 0 0 d'après l'équation écrite pour l'allylène.

Finalement le carbure est obtenu avec un rendement de 40 0/0.

Toutefois il est probable qu'en opérant à l'autoclave et à -15°, l'action puisse être complète après plusieurs heures ainsi que nous l'avons vérifié pour l'isoheptine. On éviterait ainsi la formation de produits de condensation et le rendement en carbure serait beaucoup augmenté.

L'acétylène monosodé en réagissant à la température ordinaire sur l'iodure d'amyle normal préparé avec de l'alcool synthétique fournit donc une action assez complexe. Il se forme, en effet, une petite quantité d'un amylène provenant d'une impureté contenue dans le dérivé halogéné, vraisemblablement de l'iodure d'amyle actif. D'autre part, on obtient de l'heptine souillé par des produits de condensation. Ces derniers peuvent être éliminés par l'action du sodammonium, mais on ne peut isoler par ce traitement qu'un carbure impur distillant entre 95° et 99°.

Les combustions donnent les chiffres suivants :

	Chiffre théorique pour C ⁷ H ¹²	Trouvé I	II
Carbone	87.41	87.25	87.12
Hydrogène	12.59	12.63	12.50
	100.00	99.88	99.62

Ils montrent que le carbure impur ne contient pas sensiblement d'oxygène.

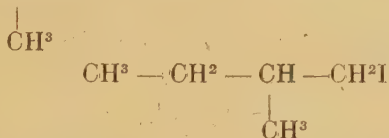
D'autre part, M. Moureu (1) a indiqué assez récemment comme point d'ébullition, de l'heptine pur préparé par décomposition à la chaleur de l'acide amypropionique, la température de 99°.

Le point d'ébullition mal défini de l'heptine que nous avons préparé se trouve au-dessous de la valeur véritable ; on ne peut donc songer à faire intervenir la polymérisation ou l'oxydation du carbure pendant la distillation comme capable de fournir un point d'ébullition inférieur au point véritable, car ce sont là des causes qui ne peuvent que l'élever.

L'heptine est souillée par une petite quantité d'isoheptine bouillant à 93° et pouvant provenir de la présence dans l'alcool synthétique d'une petite quantité d'alcool isoamylique.

ACTION DE L'ACÉTYLÈNE MONOSODÉ SUR L'IODURE D'ISOAMYLE COMMERCIAL

Cet iodure distillant de 144° à 145° sous la pression de 754 m/m. est un mélange contenant approximativement 75 0/0 d'iodure d'isoamyle $\text{CH}^3 - \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{I}$ et 25 0/0 d'iodure d'amyle actif



Il faut donc s'attendre à ce que ce corps fournisse une réaction complexe. Celle-ci ne commence qu'à — 15°, mais elle est encore incomplète après trois heures à cette température ; toutefois elle a lieu sans condensation et le liquide qu'on peut isoler par l'action de l'eau bout entièrement entre 100° et 145°.

Si on fait d'une part le dosage de l'iode transformé en iodeur minéral soluble dans l'eau et d'autre part le dosage de l'iode dans la partie organique insoluble dans l'eau, on constate que près de 80 0/0 de l'iodure d'isoamyle a réagi.

Il faut donc en conclure que l'iodure d'isoamyle qui fournit, ainsi que nous le verrons plus loin, un carbure acétylénique vrai, l'isoheptine a été complètement transformé, tandis que l'iodure d'amyle actif qui se transforme en carbure éthylénique, a été à peine attaqué.

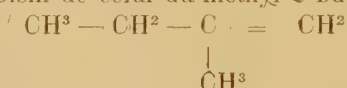
La séparation du carbure acétylénique vrai de l'iodure d'isoamyle

(1) MOUREU, *Annales de Chimie et Phys.*, 8^e série, tome 7, p. 541, 1906.

non attaqué par distillation est pénible, surtout si l'on opère sur de petites quantités de matières et nous avons préféré décomposer complètement le dérivé halogéné, en poursuivant l'action de l'acétylène monosodé sur l'iodure jusqu'à la température ordinaire.

On laisse en contact une dizaine d'heures à l'autoclave et on agite le mélange de temps à autre.

Les produits les plus volatils qui ont pris naissance sont séparés comme pour l'iodure d'isobutyle. Ils forment un liquide incolore distillant entre 28° et 31°, constitué par un carbure éthylénique contenant des traces de carbures acétyléniques, qu'on enlève par agitation avec du nitrate d'argent pulvérisé. On obtient ainsi un carbure éthylénique distillant à 29° sous la pression normale. Ce point d'ébullition est voisin de celui du méthyl 2 butène 1 :



bouillant à 31°-32° (1). et dérivant de l'iodure d'amyle actif $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH} - \text{CH}^2\text{I}$. Il est plus éloigné de celui du méthyl 2



butène 3 : $\text{CH}^3 - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}^2$ bouillant à 21°1-21°3 (2)



dérivant de l'iodure d'isoamyle $\text{CH}^3 - \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{I}$. Le ren-



dement en isoamylène correspond à 20 0/0 de l'iodure employé. Ainsi en partant de 2 gr. 30 de sodium, de 60 cc. d'ammoniac liquide de 17 gr. d'iodure d'isoamyle, on recueille 1 gr. de carbure éthylénique.

Pour extraire ensuite le carbure acétylénique dont le point d'ébullition est voisin de 93°, il est nécessaire de chauffer l'autoclave au bain-marie bouillant pendant quelques heures. On décante ensuite l'isooheptène qui s'est rassemblé sous forme d'une couche surnageante dans le laveur à acide sulfurique dilué.

Le rendement est de 40 0/0 en carbure distillant entre 92° et 93° sous la pression normale.

En outre, si on ajoute de l'eau au résidu, on peut encore séparer une substance insoluble légèrement colorée en jaune. Ce produit

(1) LE BEL *Bulletin de la Société Chimique de France*, 2^e série, tome 25, p. 546, 1876.

(2) WYCHENEGRADSKY, *Liebig's Annalen*, tome 190, p. 356, 1877.

de condensation se forme dans l'autoclave seulement à la température ordinaire. Il distille, partiellement entre 100° et 200°, en laissant un résidu charbonneux. Il est formé d'une petite quantité d'un dérivé iodé cristallisant facilement dans l'alcool ou l'éther et fondant à 125°. Les petites quantités obtenues de ce dérivé halogéné ne nous ont pas permis d'entreprendre son étude, il paraît être une impureté de l'iodure d'isoamyle commercial.

L'iodure d'isoamyle commercial fournit donc, d'une part, de l'isoheptène et un produit de condensation provenant de l'iodure d'isoamyle, puis, d'autre part, du méthyl 2 butène 1 dérivant de l'iodure d'amyle actif.

Nous avons vérifié ces conclusions en examinant l'action de l'acétylène monosodé sur de l'iodure d'isoamyle préparé comme nous l'avons indiqué précédemment, avec de l'alcool obtenu par synthèse au moyen d'iodure d'isobutylmagnésium, d'éther et de trioxyméthylène.

En présence d'acétylène monosodé et à la température ordinaire, cet iodure fournit de l'isoheptène et un produit de condensation. Il ne se forme plus de carbure éthylnique.

En employant 4 gr. de sodium et 28 gr. d'iodure distillant entre 144° et 148° sous la pression de 758 m/m. 5, on peut obtenir 9 gr. 50 de carbure acétylnique vrai distillant entièrement de 92° à 93° sous la pression de 755 m/m., soit un rendement de 70 0/0.

Il est probable qu'en opérant à — 15°, on éviterait la formation de produits condensés et que le rendement serait augmenté. Le produit de condensation se décompose sous l'action de la chaleur et distille en partie entre 100° et 200°. Ce produit se forme dans l'autoclave seulement lorsqu'on atteint la température ordinaire. On peut le constater en traitant par l'eau le mélange contenu dans l'appareil avant qu'il ait été chauffé au bain-marie bouillant.

L'analyse de l'isoheptène par combustion ne fournit pas de chiffres rigoureux. Si les résultats en hydrogène sont toujours satisfaisants, il n'en est plus de même pour le carbone.

M. André (1) a, du reste, déjà indiqué que l'isoheptène et l'isoheptène fournissent par combustion des chiffres satisfaisants pour l'hydrogène, mais toujours trop faibles pour le carbone. Il mentionne que la méthode de combustion électrique de MM. Breteau et Leroux a fourni les meilleures valeurs, celles-ci étant encore

(1) André. *Thèse de doctorat des Sciences*, Paris, 1912, p. 18 et 20.

faibles ainsi qu'on peut le voir, par les chiffres rapportés ci-dessous :

<i>Isoheptène</i>	Théorie pour C_7H_{14}	Trouvé
Carbone	85.72	83.20
Hydrogène	14.28	14.26
	100.00	97.46

<i>Isoheptine</i>	Théorie pour C_7H_{12}	Trouvé
Carbone	87.50	86 »
Hydrogène	12.50	12.56
	100.00	98.56

D'après M. André, il se formerait des goudrons très difficiles à brûler complètement.

Dans les combustions que nous avons faites de l'isoheptine dans une grille à analyse ordinaire, nous avons obtenu les résultats suivants :

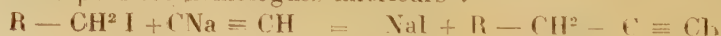
	Valeurs théoriques pour C_7H_{12}	Trouvé I	II	III
Carbone	87.41	84.16	84.82	85.16
Hydrogène	12.59	12.48	12.64	12.51
	100.00	96.64	97.46	97.67

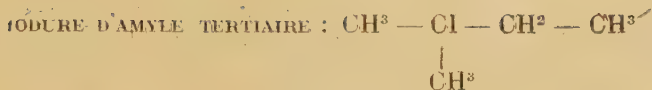
Les chiffres pour l'hydrogène sont tous satisfaisants.

Pour le carbone ils sont insuffisants. Dans l'analyse I, le chauffage a été poursuivi normalement et d'une manière absolument identique à celle qui nous a permis de trouver sans aucune difficulté les chiffres déjà fournis à propos du carbure isomère l'heptine et qui sont suffisamment voisins de la valeur théorique soit 87.12 et 87.25, au lieu de 87.41 0/0.

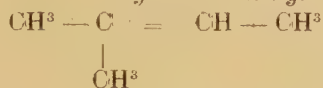
Dans les analyses II et III, on a exagéré le chauffage de la grille et on a maintenu le rouge blanc pendant une heure, après avoir effectué la combustion normalement. Les chiffres sont à peine meilleurs.

L'iodeure d'isoamyle fournit donc avec l'acétylène monosodé de l'isoheptine, carbure acétylénique vrai suivant l'équation déjà démontrée pour les homologues inférieurs :





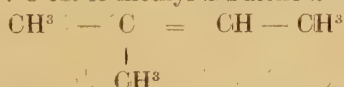
Préparation de l'isoamylène : méthyl 2 butène 2 :



L'iodure d'amyle tertiaire ne réagit sur la solution ammoniacale d'acétylène monosodé qu'à l'autoclave à la température ordinaire.

L'action est alors complète après quelques heures de contact et quelques minutes d'agitation. L'iodure d'amyle est complètement transformé et la réaction se produit sans condensation.

On isole les produits volatils qui ont pris naissance dans un appareil semblable à celui que nous avons décrit pour le propylène. On termine en chauffant l'autoclave, le laveur et le sécheur à 60°, de façon à réunir tous les produits dans le condenseur à — 80°. Celui-ci contient un liquide distillant de 35° à 44° qui, après avoir été purifié par agitation avec du nitrate d'argent pulvérisé, bout à 37°-39°. C'est le méthyl 2 butène 2



qu'on obtient également par action de la potasse sur le même iodure d'amyle tertiaire.

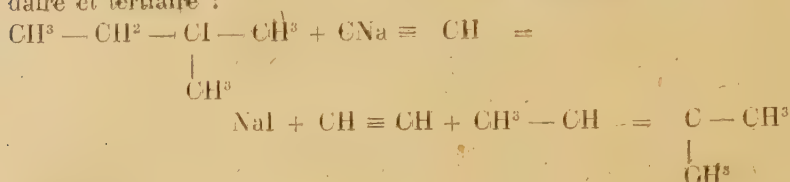
En partant de 6 gr. 5 de sodium et de 50 gr. d'iodure bouillant à 124°-125° on peut isoler 13 gr. 50 de carbure éthylénique, soit un rendement de 76 0/0.

Il se forme en outre, des traces de carbure acétylénique vrai liquide possédant toutes les réactions de ces carbures, en particulier, il précipite en blanc le réactif de Denigès au sulfate mercurique.

Par combustion, l'isoamylène isolé comme nous l'avons dit plus haut, donne les résultats suivants :

	Chiffres théoriques pour C^8H^{10}	Trouvé I	II
Carbone	85.67	85.91	85.77
Hydrogène	14.33	14.35	14.23
	100.00	100.26	100.00

L'iodure d'amyle tertiaire fournit donc au contact de l'acétylène monosodé du méthyl 2 butène 2 suivant une équation semblable à celle qui a été indiquée pour les iodures de butyle secondaire et tertiaire :



IODURE D'HEXYLE SECONDAIRE DE LA MANNITE

Préparation de l'hexylène.

La constitution de l'iodure d'hexyle secondaire préparé au moyen de la mannite a été établie en partie par Le Bel et Combes (1) qui ont montré qu'il contenait une forte proportion d'éther iodhydrique de l'éthyl propyl carbinol

$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CHI} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$. Rasetti (2) a montré plus tard que le même iodure contenait aussi l'éther du méthyl butylcarbinol $\text{CH}^3 - \text{CHI} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$.

L'iodure d'hexyle secondaire ne réagit qu'à la température ordinaire et à l'autoclave sur l'acétylène monosodé. Après avoir laissé en contact pendant 48 heures et avoir agité à plusieurs reprises, la réaction est complète.

L'iodure est totalement transformé et les produits volatils de la réaction sont constitués par de l'acétylène et de l'hexylène mélangés à l'ammoniac.

Il ne se produit ni carbure acétylénique vrai ni produits de condensation.

On isole l'hexylène en absorbant l'ammoniac dans un laveur à acide sulfurique au tiers puis en condensant à -80° les gaz ou vapeurs préalablement desséchés par le chlorure de calcium fondu.

Pour réunir dans le condenseur tout l'hexylène formé on chauffe finalement l'autoclave, le laveur et le sécheur au bain marie bouillant. On obtient ainsi un liquide distillant entre 56° et 68° , puis

(1) LE BEL et COMBES. Bulletin de la Société chimique de France, 3^e série, tome 6, p. 898, 1891 et 3^e série, t. 7, page 83, 1892.

(2) RASETTI. Bulletin de la Société Chim. de France, tome 33, 3^e série, page 691, 1905.

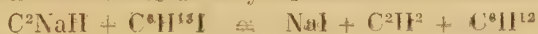
après agitation avec du nitrate d'argent pulvérisé afin d'éliminer l'acétylène dissous, le carbure passe à 61°-67° sous la pression de 750 m/m.

En partant de 2 gr. 30 de sodium et de 15 gr. d'iodure distillant à 158° sous la pression normale et à 56° sous la pression de 13 m/m on recueille 1 gr. 50 d'hexylène, soit un rendement de 79 0/0.

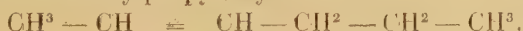
Les combustions de ce carbure donnent les résultats suivants :

	Chiffres théoriques pour C^6H^{12}		
Carbone	85.67 %	85.14	85.29
Hydrogène	14.33 %	14.22	14.39
	100.00 %	99.36	99.68

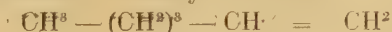
L'équation de la réaction est encore semblable à celle qui représente l'action des iodures de butyle secondaire et tertiaire :



D'après Hecht et Strauss (1), le même iodure par action de la potasse donne le méthylpropyléthylène



Depuis, Welt (2) a trouvé que le produit obtenu est un mélange de ce dernier carbure avec l'hexylène normal :



Iodure d'octyle normal primaire $CH^3 - (CH^2)^6 - CH^2I$.

Préparation du décène vrai normal $CH^3 - (CH^2)^7 - C \equiv CH$

L'iodure d'octyle normal primaire ne se transforme au contact de l'acétylène monosodé et de l'ammoniac liquide qu'à la température ordinaire et à l'autoclave. Après deux heures de séjour, dont 30 minutes d'agitation, l'action est encore incomplète ; mais un contact de 18 heures et 30 minutes d'agitation, donnent une réaction totale. L'ammoniac est entièrement éliminé en faisant le vide dans le matras de réaction ; on reprend le résidu par l'éther, on filtre, chasse l'éther par distillation jusqu'à 45°, puis par l'action du vide. Enfin le produit rectifié deux fois sous très faible pres-

(1) HECH et STRAUSS. *Liebig's Annalen*, tome 172, page 62, 1874.

(2) WELT. *Berichte der deutschen chem. Gesells*, tome 30, page 1494, 1897.

sion donne un carbure acétylénique vrai distillant à 59° sous la pression de 13 m/m et un produit de condensation jaune pâle.

En utilisant 4 gr. 9 de sodium, 45 gr. d'iode rectifié à 100° sous la pression de 14 m/m, on recueille 18 gr. de carbure acétylénique distillant entre 58° et 59°, mais presque entièrement à 59° sous la pression de 13 m/m et 5 gr. de produit de condensation.

Le rendement en carbure acétylénique est, par suite, de 65,4 0/0.

L'iode d'octyle normal primaire réagit donc sur l'acétylène monosodé en fournissant un carbure acétylénique vrai d'après l'équation suivante :



Le décène ainsi obtenu se conserve bien à l'air et peut facilement se rectifier dans le vide ; toutefois, la distillation en présence d'air amène une condensation notable du produit. Le point d'ébullition est alors mal défini et compris entre 169° et 179°.

Les combustions de ce corps ont fourni les chiffres suivants :

	Théorie pour $\text{C}^{10}\text{H}^{18}$	Trouvé I	II
Carbone	86.86	86.31	86.62
Hydrogène	13.14	13.12	13.04
	100.00	99.43	99.66

Parmi tous les carbures de formule $\text{C}^{10}\text{H}^{18}$ qui ont été isolés il n'y a que le décénylène obtenu par Reboul et Truchot (1) en 1867 qui puisse être un carbure acétylénique. Ce corps est préparé au moyen de la potasse alcoolique sur le décylène bromé $\text{C}^{10}\text{H}^{19}\text{Br}$ obtenu à partir du pétrole. Reboul ne fournit aucune indication sur ce carbure et ses propriétés, sauf pour la formule globale $\text{C}^{10}\text{H}^{18}$, son odeur d'oignon, son point d'ébullition 165° et sa densité 0,784. Nous remarquerons que les préparations au moyen de la potasse alcoolique fournissent en partie ou en totalité des carbures acétyléniques bisubstitués. D'autre part, le point d'ébullition bien défini 165° ne saurait correspondre à un corps aussi altérable à la chaleur que le décène vrai. Ces deux raisons nous conduisent à penser que le carbure acétylénique vrai normal préparé au moyen de l'acétylène monosodé sur l'iode d'octyle normal primaire n'avait pas encore été isolé.

(1) REBOUL et TRUCHOT, *Comptes-Rendus*, tome 65, p. 73, 1867.

IODURE D'OCTYLE SECONDAIRE $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^5 - \text{CHI} - \text{CH}^3$

Préparation de l'octylène.

Schorlemmer (1) a indiqué que l'alcool caprylique était un alcool secondaire : le méthylhexylcarbinol. L'iodure obtenu à partir de cet alcool ne réagit sur l'acétylène monosodé dissous dans l'ammoniac liquide qu'à l'autoclave et à la température ordinaire. La réaction est complète après un contact d'une vingtaine d'heures et une agitation d'une trentaine de minutes en plusieurs reprises.

L'iodure de capryle est alors entièrement transformé. Les produits qui ont pris naissance sont de l'acétylène qui se dégage en même temps que l'ammoniac et un carbure éthylénique qu'on extrait du matras par traitement à l'éther.

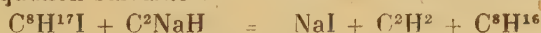
La liqueur étherée est d'abord soumise à l'action du vide pour éliminer l'ammoniac, puis après avoir été filtrée, elle est privée d'éther dans le vide et enfin distillée. On obtient ainsi un carbure passant presque entièrement entre 122° et 123° sous la pression de 740 m/m.

En utilisant 5 gr. de sodium, 80 cc. d'ammoniac liquide, un léger excès d'acétylène et 50 gr. d'iodure de capryle bouillant à 93° sous la pression de 16 m/m, on peut recueillir 19 gr. 6 de carbure, soit un rendement de 84,1 0/0.

Les combustions de ce corps ont donné les résultats suivants, qui correspondent à un carbure éthylénique : l'octylène C^8H^{16}

	Théorie pour C^8H^{16}	Trouvé I	II
Carbone	85.67	85.47	85.9
Hydrogène	14.33	14.33	14.33
	100.00	99.80	100.23

La transformation de l'iodure de capryle en caprylène s'opère suivant l'équation suivante :



(1) SCHORLEMMER, *Liebig's Annalen*, tome 147, p. 222, 1868.

IODURE DE CÉTYLE $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)^{14} - \text{CH}_2\text{I}$

Préparation de l'octodécène vrai normal $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)^{15} - \text{C} \equiv \text{CH}$

En présence d'un léger excès d'acétylène monosodé dissous dans l'ammoniac liquide, l'iodure de cétyle ne fournit pas une réaction complète même après 36 heures de contact à l'autoclave à la température ordinaire et une agitation de quelques minutes (84 0/0 de l'iodure est transformé). Si on opère en présence d'éther de pétrole, après 48 heures et 15 minutes d'agitation, la réaction est totale et on obtient finalement un liquide homogène.

En employant 1 gr. 50 de sodium, 45 cc. d'ammoniac liquide, 60 cc. d'éther de pétrole et 16 gr. d'iodure de cétyle fondant à 22°, on a pu extraire au moyen de l'éther et après avoir chassé entièrement l'ammoniac dans le vide de la trompe à eau, 9 gr. 5 de produit solide fusible à 19°5 légèrement coloré en jaune et donnant par cristallisation dans l'alcool un produit fondant à 22°5. On obtient ainsi 8 gr. 8 d'octodécène, soit un rendement de 80 0/0 et un résidu légèrement jaune très peu abondant formé par une petite quantité de matières condensées.

L'équation de la réaction est comparable à celle qui indique la préparation du décène :



Les combustions de ce carbure ont donné les résultats suivants :

	Théorie pour $\text{C}^{16}\text{H}^{33}$	Trouvé I	II
Carbone	86.81	86.09	85.70
Hydrogène	13.69	13.75	13.85
	100.00	99.78	99.55

Action de l'acétylène monosodé sur les dérivés halogénés des carbures cycliques.

I. — DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DANS LESQUELS L'ATÔME D'HALOGENE EST FIXÉ SUR LE NOYAU.

L'action de l'acétylène monosodé sur les dérivés halogénés des carbures cycliques dans lesquels l'atôme d'halogène est fixé sur le noyau, n'a conduit qu'à des résultats négatifs ou à des réactions très incomplètes.

Même en élevant la température jusqu'à 15°, la réaction est

nulle pour le benzène monochloré, le toluène parachloré et l'anthracène dibromé. Avec le benzène monoiodé et la naphthaline α -bromée, on obtient de petites quantités de goudrons.

II. — DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DANS LESQUELS L'ATOME D'HALOGENE EST FIXÉ SUR UNE CHAÎNE LATÉRALE

CHLORURE DE BÉNZYLE : $C^6H^5 \rightarrow CH^2Cl$.

Le dérivé que nous avons utilisé distillait à 175° sous la pression normale. Il réagit avec facilité sur l'acétylène monosodé en solution ammoniacale à -40° .

Lorsqu'on a laissé l'ammoniac se dégager après la fin de la réaction, il reste un magma formé d'un solide et d'une huile de teinte saumon. On ne peut extraire les liquides de ce mélange au moyen de l'éther, car le dissolvant enlève un composé ammoniacal dissociable à l'air et qui empêche de filtrer les solutions.

Si on ajoute préalablement de l'eau, l'éther enlève des parties liquides souillées de produits de condensation jaune d'or et qui se polymérisent à la chaleur vers 179° en fournissant un goudron brun visqueux.

Si on supprime l'emploi de l'éther et qu'on cherche à extraire le carbure acétylénique directement par la chaleur et le vide, on observe que vers 70° dans un vide de 1 m/m de mercure, il se dégage très lentement en plusieurs heures une petite quantité d'acétylène provenant du léger excès d'acétylène monosodé employé ; mais aucun liquide ne distille, même en chauffant vers 100° .

L'éther ajouté au résidu permet d'extraire un goudron visqueux brun fluorescent, ayant le même aspect que celui mentionné plus haut.

Une troisième série d'essais nous a permis de constater que si on chasse l'ammoniac en chauffant vers 25° dans un courant d'hydrogène, qu'on ajoute de l'éther et qu'on filtre la bouillie obtenue dans une atmosphère d'hydrogène, on peut obtenir, après distillation de l'éther dans le vide, un liquide incolore possédant tous les caractères analytiques des carbures acétyléniques vrais ne se résinifiant pas dans l'hydrogène, mais se transformant très vite à l'air, surtout humide.

En opérant avec 7 gr. 50 de sodium, 120 cc. d'ammoniac liquide, un léger excès d'acétylène et 33 grammes de chlorure de benzyle, on a obtenu, après épuisement par 200 cc. d'éther, un liquide

contenant encore une petite quantité de chlorure de benzyle non transformé (2 %). Pour purifier le phénylpropine ainsi obtenu, le liquide privé d'éther par distillation dans le vide d'une trompe à mercure a été traité par 40 cc. d'ammoniac liquide et de l'acétylène monosodé provenant de 1 grainme de sodium.

La solution étherée obtenue par épuisement de cette seconde préparation ne contenait plus de chlore. Après élimination de l'éther, comme dans la première expérience, on a obtenu par combustion de ce produit brut, coloré en jaune pâle, les résultats analytiques suivants :

	Calculé pour C^9H^8		Trouvé I	II
Carbone	93.10	91.53	93.39	92.08
Hydrogène	6.90	8.47	5.75	6.89
	100.00	100.00	99.14	98.97

Ces chiffres montrent que le produit devait être en partie oxydé et contenir près de 1 0/0 d'oxygène.

Nous avons alors essayé d'obtenir un corps pur par rectification en distillant dans le vide d'une trompe à mercure. On obtient ainsi, au-dessous de 40°, 25 % de liquide incolore, distillant à l'air sans décomposition, répondant à la formule C^9H^8 , mais ne réagissant plus sur les réactifs des carbures acétyléniques vrais.

La combustion fournit les résultats suivants :

	Calculé pour C^9H^8	Trouvé I	II
Carbone	93.10	93.28	—
Hydrogène	6.90	6.97	7.04
	100.00	100.25	

Ce corps fond vers -41° , il cristallise très bien à basse température, mais la solidification de même que la fusion sont difficiles à observer, car la masse du corps se transforme en un produit pâteux avant de fondre ou de cristalliser, avec une grande lenteur.

Ce corps possède une tension de vapeur supérieure à 1 centimètre de mercure à 15° . Il décolore le brome. Il précipite la solution aqueuse de bichlorure de mercure. C'est donc probablement l'isomère soit le méthylphénylacétylène, carbure acétylénique bisubstitué.

Le résidu obtenu à 40° dans le vide ne distille pas, même en

le chauffant jusque vers 100°. On obtient alors un produit visqueux jaune paille précipitant encore par le nitrate d'argent en solution alcoolique.

La distillation ne permet donc pas d'isoler à l'état de pureté le carbure acétylénique vrai formé dans cette réaction.

On peut obtenir le mélange du phénylpropine et du carbure isomère, c'est-à-dire se débarrasser des produits condensés en faisant cristalliser à basse température.

En solution dans l'éther, ces carbures ne cristallisent pas à -80° mais, dissous dans l'éther de pétrole, ils deviennent solides à cette température, de même que le chlorure de benzyle et les produits de condensation.

En employant un mélange de 1 partie d'éther et 4 parties d'éther de pétrole, à -80° , le carbure acétylénique cristallise et les produits condensés et le chlorure de benzyle restent dissous.

Toutefois, le meilleur moyen de se débarrasser des produits de condensation est de n'employer que l'éther de pétrole. On refroidit à -80° et le tout cristallise, puis en laissant réchauffer le mélange, on observe que les produits de condensation ne se dissolvent plus et forment une couche dense colorée. La liqueur étherée surnageante est incolore et contient le mélange des deux carbures isomères.

Le chlorure de benzyle réagit donc sur l'acétylène monosodé et fournit un carbure acétylénique vrai, le phénylpropine.

CHAPITRE V

Propriété des Carbures acétyléniques vrais $R-CH^2-CH^2-C\equiv CH$ et des Carbures éthyléniques obtenus dans l'action de l'acétylène monosodé sur les Carbures monohalogénés.

I. — CARBURES ACÉTYLÉNIQUES VRAIS

ALLYLÈNE : $CH^3-C\equiv CH$.

Dans une étude faite en collaboration avec M. Lebeau (1), nous avons indiqué quelques propriétés de ce carbure. Nous ne donnerons ici que les constantes physiques de ce corps, que nous avons eu l'occasion de déterminer depuis. Pour la température d'ébullition, nous avons employé un thermomètre à toluène. La réfrigération a été obtenue par un mélange d'acétone et de neige carbonique. Le point d'ébullition trouvé a été -23° . Il est donc identique à celui du chlorure de méthyle. Nous avons utilisé cette coïncidence en vérifiant que notre thermomètre marquait -23° dans le chlorure de méthyle bouillant.

Les tensions de vapeur de l'allylène sont les suivantes :

245 millimètres	à	-38°
85	—	à -54°
83	—	à -55°
77	—	à $-55^{\circ}5$
73	—	à -56°

Pour obtenir le point de fusion, le gaz a été parfaitement desséché, puis condensé au moyen de l'air liquide dans un tube de verre au fond duquel se trouvait l'extrémité d'une pince thermoélectrique en fer-constantan. Lorsque l'allylène fut congelé, on a entouré le tube de verre d'un manchon de plâtre : le galvanomètre gradué en

(1) LEBEAU et PICON, *Comptes Rendus*, tome 136, p. 1077, 1918 ;
tome 137, p. 187 1918.

millivolts relié à la pince thermoélectrique accuse un arrêt très net à -110° , montrant que le corps en fusion se maintient à cette température pendant plusieurs minutes.

Ces déterminations sont en parfait accord avec celles de MM. Lespieau et Chavanne (1) sur le même gaz obtenu par l'action de la soude alcoolique sur le bromure de propylène.

La densité de l'allylène a été déterminée au moyen de l'appareil de H. Moissan et de M. H. Gautier (2) légèrement modifié en vue d'augmenter la rapidité et la précision des mesures. Ainsi, nous avons employé un ballon en verre épais, de façon qu'on puisse le peser vide puis rempli de gaz sans que son volume change par suite des variations de la différence entre les pressions extérieure et intérieure. Il n'est plus alors nécessaire de remplir le ballon contenant le gaz étudié avec de l'air sec à la pression atmosphérique, ce qui évite une manipulation et une cause d'erreur.

Nous avons constaté avec l'appareil modifié, que si l'on pesait le ballon vide puis après y avoir introduit un volume exactement mesuré d'air sec et privé d'acide carbonique, la différence entre les deux pesées fournissait pour l'air sec une densité de 0,998 et 1, par rapport à l'air. L'erreur n'est donc pas supérieure à celle qui résulte des pesées et de la mesure du volume d'air.

Pour augmenter la précision des mesures, nous avons porté au minimum l'espace nuisible de l'appareil. Les rodages ont été fixés sur les robinets sans l'intermédiaire de tubes capillaires et l'espace nuisible a été réduit à 0 cc. 15. L'erreur maxima est alors de 1/600, puisqu'on mesure 90 à 100 cc. de gaz. Cette erreur ne porte, du reste, que sur la différence entre la densité du gaz et celle de l'air.

I différence des densités du gaz et de l'air

Elle est donc de $\frac{\text{600}}{\text{densité du gaz}} \times$

En y ajoutant les erreurs de pesée et l'erreur de lecture du volume du gaz, on obtient pour l'erreur calculée, 1/250. L'erreur, expérimentale déterminée dans la mesure de la densité de l'air est de 1/600. Nous avons obtenu pour la densité de l'allylène par rapport à l'air, à 0° et 760 mm. :

1,410 : 95 cc. 7 de gaz à 761 mm. de pression et $12^{\circ}8$ pesant 0 gr. 1670.

(1) LEBEAU et PICON, *Comptes-Rendus*, tome 156, p. 1077, 1913 ; tome 157, p. 137, 1913.

(2) HENRI MOISSAN et HENRI GAUTIER, *Annales de Chimie et de Physique*, 7^e série, tome 5, page 568. 1895

et 1,414 : 92 cc. 8 de gaz a 761 mm. 5 et 12°6 pesant 0 gr. 1625. Soit une moyenne de $1,412 \pm 0,006$. La densité théorique est de 1,3812.

BUTINE : $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{C} \equiv \text{CH}$.

Le butine pur que nous avons obtenu possède une odeur alliée légèrement étherée, rappelant celle du sulfure de carbone. Sa saveur est sucrée. Il bout à 8°3 sous la pression normale.

Les points d'ébullition donnés jusqu'ici pour ce carbure sont fort différents de celui que nous avons déterminé. Ils varient de 14°—14°5 (Reboul) à 18° (Bruylants). Ces deux auteurs n'indiquent pas dans leurs mémoires qu'ils ont purifié autrement que par distillation le mélange de carbures acétyléniques et éthyléniques qu'ils obtiennent inévitablement dans la préparation du butine au moyen de la potasse alcoolique en tube scellé sur des dérivés halogénés.

M. Dupont (3) a trouvé 18°5 comme point d'ébullition pour un carbure préparé aussi avec la potasse alcoolique, mais purifié par précipitation au moyen d'une solution aqueuse d'azotate d'argent et régénéré par l'action de l'acide chlorhydrique dilué sur le précipité bien lavé.

Pour démontrer avec toute évidence la pureté du corps obtenu par l'action de l'iodure d'éthyle sur l'acétylène monosodé, nous avons pris les points d'ébullition du carbure provenant de diverses préparations.

Nos déterminations sont consignées dans le tableau suivant :

	Point d'ébullition sous la pression normale
Première préparation avec $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$	8°3
Deuxième — — — — —	8°3
Préparation avec $\text{C}^2\text{H}^5 \text{ Br}$	8°4
Butine régénéré du butine sodé	8°5

Il faut remarquer toutefois que pour le butine régénéré qui bout à 8°5, la constance du point d'ébullition était moins remarquable que pour les autres échantillons du même carbure. Les chiffres du tableau concordant parfaitement et les trois premières valeurs étant bien fixes pendant toute la durée de la distillation du carbure.

(1) REBOUL, *Comptes-Rendus*, tome 113, p 591 1891

(2) BRUYLANTS, *Berichte der deutschen Chem. Gesell.*, tome 8, p. 412. 1875.

(3) G. DUPONT, *Comptes-Rendus*, tome 148, p. 1.522, 1909.

nous pouvons affirmer que notre butine était pur et que son point d'ébullition est, à un demi-degré près, $8^{\circ}3$ sous 760 millimètres de pression.

La détermination de ce point d'ébullition nous a donc conduit à un nombre nettement différent de celui qui a été attribué jusqu'à présent au butine. Ce gaz obtenu dans l'ammoniac liquide à basse température et purifié chimiquement par l'intervention d'un liquide absolument inactif sur le carbure comme l'acide sulfurique dilué, est un corps exempt de toute condensation et qui possède le meilleur critérium de la pureté : la constance du point d'ébullition pendant toute la distillation.

Le point de fusion a été trouvé dans plusieurs essais égal à -137° . Au-dessous de cette température, le corps est nettement cristallisé. M. Dupont avait trouvé -130° .

La tension de vapeur à -80° est inférieure à 5 millimètres de mercure.

La densité théorique relative de ce gaz par rapport à l'air à 0° et 760 m/m., est 1,863. Entre 11° et 13° , nos déterminations nous ont fourni 1,916 et 1,909, soit comme moyenne $1,912 \pm 0,008$ (rapporté à 0° et 760 m/m.). Près de son point d'ébullition, ce gaz paraît donc formé de molécules légèrement condensées.

Pour le carbure provenant de l'action de l'eau sur le butine sodé nous avons obtenu les densités de 1,95 et 1,96 : le carbure est ici moins pur. Le butine bouillant à $8^{\circ}3$ précipite en jaune pâle par le chlorure cuivreux ammoniacal et non en rouge comme cela est parfois indiqué. On obtient d'abord une pellicule jaune irisée, car le carbure n'est pas soluble dans le réactif, puis il se forme un précipité jaune clair.

Les autres réactifs des carbures acétyléniques vrais : azotate d'argent en solution alcoolique et ammoniacale, iodomercurate de potassium en solution alcaline et brome, réagissent nettement avec ce même butine en fournissant les réactions déjà connues.

Le réactif de Denigès au sulfate mercurique donne rapidement un précipité blanc très abondant. Nous rappellerons que le même réactif fournit avec les carbures éthyléniques un précipité jaune citron se formant lentement.

Action du sodammonium. — Nous mentionnerons tout d'abord ce qui a été fait concernant l'action du sodium sur les premiers termes de la série des carbures acétyléniques, puis les résultats qui ont été observés avec le sodammonium.

L'action du sodium sur l'acétylène fut étudiée dès 1866 par Ber

thelot (1). Ce savant, en s'aidant de l'action de la chaleur obtint de l'acétylène monosodé et un mélange d'hydrogène et d'éthylène.

En 1879, Lagermarka et Elterkow (2), en faisant réagir le valérylène en solution étherée sur le sodium constatèrent qu'il ne se dégageait pas d'hydrogène et ils expliquèrent ce fait en admettant la formation à côté du valérylène sodé d'un dérivé sodé du carbure éthylénique correspondant, l'isopropyléthylène.

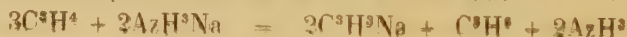
En 1880, Lagermarka (3) observa que dans les mêmes conditions l'allylène fournit avec le sodium de l'allylène sodé et du propane. En 1887, Faworsky (4) répétant les expériences de Lagermarka et Elterkow obtint des résultats différents : il reconnut qu'il ne se formait que du valérylène sodé et il supposa qu'une partie du valérylène était hydrogéné avec production du carbure C^2H^{10} sans toutefois mettre en évidence l'existence de ce dernier.

En 1898, Moissan (5), dans l'étude de l'action de l'acétylène sur le sodammonium, isola de l'acétylène monosodé et de l'éthylène. Il admit que la réaction se produit suivant l'équation suivante :



M. Moureu (6), en 1901 et 1902 dans le cours de ses importantes recherches sur la chimie des carbures acétyléniques eut l'occasion de constater qu'en soumettant l'œnanthylidène à l'action du sodium en milieu étheré, un tiers environ du métal alcalin restait inattaqué lorsqu'on faisait intervenir une molécule de carbure pour un atome de sodium. Il en déduisit qu'une partie de l'œnanthylidène devait fixer l'hydrogène produit dans la réaction.

En 1913, dans un travail fait en collaboration avec M. Lebeau (1), nous avons montré par une étude quantitative sur l'allylène et le sodammonium, que la formule de la réaction était :



(1) BERTHELOT, *Ann. Chimie et Phys.*, 4^e série, tome 9, p. 385, 1866.

(2) LAGERMARKA et ELTERKOW, *Journal de la Soc. Phys. Chim. russe*, tome 11, page 125, 1879

(3) LAGERMARKA, *Journal de la Soc. Phys. Chim. russe*, tome 12, p. 288, 1880.

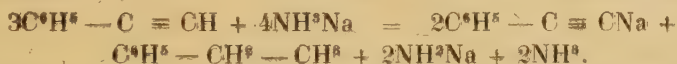
(4) FAWORSKY, *Journal de la Soc. Phys. Chim. russe*, tome 19, p. 561, 1887.

(5) MOISSAN, *Comptes-Rendus*, tome 127, p. 911, 1898.

(6) MOUREU *Bulletin de la Société Chimique de France*, 3^e série, tome 25, p 302, 1901 et tome 27, p. 360, 1902 ;

Cette équation s'accorde, en effet, parfaitement avec les poids de sodium employé, d'allylénure formé ainsi qu'avec les volumes de l'allylène mis en expérience, du propylène obtenu et de l'allylène régénéré par action de l'eau sur l'allylénure de sodium,

Egalement en collaboration avec M. Lebeau (2), nous avons indiqué que pour les carbures acétyléniques vrais de la série aromatique, il se forme un dérivé sodé dans la même proportion, soit les deux tiers du carbure employé, mais que le dérivé d'hydrogénation qui prend naissance dans cette action n'est plus un carbure éthylnique si, comme dans le cas du phénylacétylène, la triple liaison est contiguë au noyau. Le carbure éthylnique est en effet transformé en carbure saturé et l'équation de la réaction est la suivante :



Cette hydrogénation par le sodammonium des liaisons éthylniques contiguës à un noyau, a du reste été généralisée dans une étude sur les carbures polycycliques (3). La naphthaline, le phénanthrène et de nombreux autres carbures fournissent ainsi sous l'action du sodammonium des hydrures par hydrogénation des liaisons éthylniques qui sont contiguës à un noyau.

Le butine donne avec le sodammonium une réaction analogue à celle obtenue avec l'allylène. On opère exactement comme dans le cas de ce dernier carbure. L'appareil est constitué par un ballon bouché à l'émeri dont le col porte deux tubulures latérales permettant de le relier d'une part à une trompe à vide et d'autre part à une cloche à gaz avec robinet placée sur une cuve à mercure. Le ballon étant plein d'hydrogène sec, on y introduit un poids connu de sodium, puis après avoir fait le vide, on fait rentrer à l'aide de la cloche une quantité suffisante de gaz ammoniac pour donner après liquéfaction à -80° une solution bleue de sodammonium. On introduit ensuite de la même façon un volume connu de butine pur. Il se forme un dérivé sodé cristallisé blanc peu soluble dans l'ammoniac liquide. On laisse dégager les gaz sur le mercure dans une éprouvette contenant une quantité suffisante d'eau acidulée pour dissoudre et saturer l'ammoniac. On fait le vide dans l'appareil.

(1) P. LEBEAU et M. PICON, *Comptes-Rendus*, tome 157, p. 137, 1913.

(2) P. LEBEAU et M. PICON, *Comptes-Rendus*, tome 157, p. 223, 1913.

(3) P. LEBEAU et M. PICON, *Comptes-Rendus*, tome 158, p. 1514, 1914 et tome 159, p. 70, 1914.

reil au moyen de la trompe et on recueille les gaz extraits dans la même éprouvette. Le gaz non dissous est constitué par du butylène et du butine en excès.

Dans le ballon se trouve du butine sodé. Ce composé traité par l'eau froide régénère le butine. Nous avons déjà indiqué que le point d'ébullition de ce carbure régénéré est moins constant que celui du butine préparé dans l'ammoniac liquide à partir de l'acétylène monosodé. En outre, la densité du gaz régénéré est aussi un peu plus forte.

Pour obtenir le butylène pur, on peut le séparer du butine en excès par traitement à l'iodomercurate de potassium en solution alcaline, puis on dessèche le gaz sur de la potasse fondue.

Il est aussi facile, au lieu d'opérer avec un excès de butine, d'employer un excès de sodium. Le butylène est alors exempt de toute trace de carbure acétylénique. Pour avoir le carbure pur, il suffit de le recueillir dans une éprouvette contenant de l'eau acidulée pour dissoudre et saturer l'ammoniac puis de le séparer de la couche aqueuse et de le dessécher.

On ne peut alors régénérer du butine par l'action de l'eau sur le dérivé sodé car l'excès de sodium provoque la carbonisation d'une partie du carbure et l'hydrogénation d'une autre portion sous forme de carbure éthylénique. Pour obtenir le butine pur dans ce cas, il faut donc, après avoir séparé le butylène, liquéfier à nouveau de l'ammoniac et ajouter un léger excès de butine.

Le butylène provenant de ces expériences fournit par combustion eudiométrique les résultats suivants :

	Analyse n° I		Analyse n° II	
Prise d'essai.....	0 cc. 44	Chiffre théorique	0 cc. 40	Chiffre théor.
Contraction	1 cc. 34	1 cc. 32	1 cc. 2	1 cc. 2
Acide carbonique.,	1 cc. 77	1 cc. 76	1 cc. 6	1 cc. 6
Oxygène consommé	2 cc. 67	2 cc. 64	2 cc. 4	2 cc. 4



Le carbure que nous avons préparé est un liquide très mobile, à odeur alliée faiblement étherée. Sa saveur est très sucrée. Il distille à 40° sous la pression normale.

Friedel (1), avait indiqué 50° et Favorsky (2) 48° à 50°. Ces deux

(1) FRIEDEL. *Zeitschrift für chemie*, p. 124, 1869.

(2) FAWORSKY. *Journal de la Soc. Phys. Ch. Russe*, tome 19, p. 554. 1887.

auteurs ont employé comme moyen de préparation, l'action de la potasse alcoolique sur le β dichloropentane.

Dans l'air liquide le pentine se solidifie en une masse nettement cristalline qui fond à -95° (détermination effectuée avec un thermomètre à toluène).

La densité de ce liquide à 0° par rapport à l'eau à 0° est égale à $0,7221 \pm 0,0005$.

Les propriétés de ce corps vis-à-vis des réactifs des carbures acétyléniques vrais sont comparables à celles du butine.



En collaboration avec M. Lebeau (1), nous avons indiqué les propriétés de ce carbure. Il distille entre $71^{\circ}5$ et 72 sous 765 m/m de pression.

Depuis cette publication (2) nous avons indiqué que l'hexine plongé dans l'air liquide prend un état de plus en plus visqueux. Vers -160° , il devient solide et totalement transparent comme un morceau de verre. A -165° , un craquement très net se fait entendre, et la masse vitreuse se fend en larges morceaux restant très transparents. Par réchauffement, la masse devient absolument limpide, visqueuse et homogène à -150° . En collaboration avec M. Lebeau, nous avons indiqué que la tension de vapeur à $12^{\circ}5$ était de 75 m/m et de 81 m/m à $13^{\circ}5$. La densité du liquide est $0,736$ à 0° .



L'heptine que nous avons obtenu avec un rendement de 40 0/0, rendement beaucoup plus faible que ceux des préparations des homologues inférieurs, n'est pas aussi pur que les précédents carbures. Le liquide possède une odeur étherée assez agréable à peine alliagée et sa saveur est sucrée.

La distillation du produit régénéré de sa combinaison sodée s'effectue entre 95° et 99° sous la pression de 760 m/m. Les différents auteurs qui ont déjà préparé ce carbure donnent comme point d'ébullition des valeurs comprises entre 95° et 112° . Nous ne rap-

(1) LEBEAU et PICON, *Comptes-Rendus*, tome 156, p. 1077, 1913.

(2) PICON, *Comptes-Rendus*, tome 158, p. 1346, 1914.

pellérons toutefois que deux de ces valeurs qui sont assez voisines et qui, surtout, s'adressent à des corps purs.

M. Béhal (3) a trouvé 102° sous la pression de 750 m/m 6 et M. Moureu a indiqué 99° pour le carbure obtenu par décomposition de l'acide amylopropionique. Ce dernier corps est très pur.

Le fait d'obtenir avec l'acétylène monosodé des carbures acétyléniques très purs jusqu'à l'hexine, et d'isoler au contraire de l'heptine d'une pureté moins satisfaisante, n'est pas imputable à la méthode de préparation mais à la présence d'impuretés dans les iodures d'amyle que nous avons préparés. L'acétylène monosodé ne permet en effet, de préparer avec les différents iodures de propyle et de butyle qu'un pentène et qu'un hexène, mais on peut obtenir avec les iodures d'amyle deux heptènes dont la séparation ne s'effectue pas au moyen des réactifs ordinaires des carbures acétyléniques tels que le sodan ammonium ou même par distillation sur des petites masses de liquide.

Comme d'autre part, nous avons constaté dans la préparation de l'heptène la formation d'un carbure éthylénique n'ayant pas le point d'ébullition de l'amylène normal mais celui du méthyl-2-butène 1 : $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{C} = \text{CH}^2$ et qu'il faut rapporter cette



formation à une impureté de l'iodure d'amyle synthétique employé, nous pensons que le même iodure contient encore une autre impureté : l'iodure de l'alcool isoamylique qui amène la formation de petites quantités d'isohéptène bouillant à 93° et qui modifient le point d'ébullition de l'heptène.

Ce carbure cristallise dans l'air liquide. Les cristaux ainsi obtenus fondent à -80°.

Pour déterminer le point de fusion des carbures acétyléniques vrais à partir de l'heptène et celui des carbures éthyléniques, nous nous sommes servis de l'appareil suivant :

Un gros tube à essai dont on diminue le diamètre de la partie inférieure en le chauffant au chalumeau, de façon à former un petit réservoir de 1 cc. de volume environ. Ce tube est fermé par un bouchon de caoutchouc à deux trous. Par l'un d'eux passe un tube de verre droit plongeant jusqu'au petit réservoir : par l'autre, un tube dépassant à peine le bouchon et courbé à angle droit.

Chaque tube est d'abord relié avec un tube à soude caustique

(3) BÉHAL. *Ann. Chimie et Physique*, 6^e série, tome 15, p. 427, 1888.

(4) MOUREU. *Ann. Chimie et Physique*, 8^e série, tome 7, p. 541, 1906.

fondue, ensuite on condense le gaz dans le tube à essai refroidi à -80° . Le tube à soude relié au tube droit est alors remplacé par un caoutchouc souple dans lequel est passée une pince thermoelectrique. On introduit cette pince dans le tube à essai de façon que son extrémité plonge dans le liquide du réservoir. On fait des ligatures du caoutchouc d'une part sur l'extrémité du tube de verre droit et d'autre part sur la pince thermoelectrique. Ce dispositif grâce à la souplesse du caoutchouc permet d'agiter la pince et de déplacer son extrémité dans le liquide pendant la fusion de la masse.

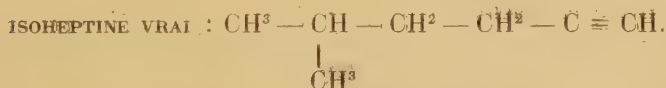
La densité de l'heptine est de 0,760 à 0° .

M. Moureu a trouvé pour le carbure pur bouillant à 99° une densité de 0,7584 à $12^{\circ}6/4^{\circ}$.

Les propriétés de ce carbure sont analogues à celles des homologues inférieurs. Il précipite par tous les réactifs des carbures acétyléniques vrais : avec le réactif de Denigès au sulfate mercurique, on obtient rapidement un précipité blanc abondant.

Le précipité argentique obtenu en solution alcoolique est insoluble dans l'alcool fort et dans un excès de réactif. Au contraire il est soluble dans un excès de carbure acétylénique vrai.

L'action sur le sodammonium a déjà été décrite à propos de la purification de ce carbure.



Le produit que nous avons isolé possède les mêmes propriétés organoleptiques que le précédent carbure. Il bout complètement entre 92° et 93° sous la pression de 755 mm.

Dans l'air liquide, il devient visqueux, puis il fournit de même que l'hexine, une masse transparente comme du verre qui se craquelle. Par réchauffement, cette masse fond à -423° (détermination faite au moyen d'une pince thermoelectrique et avec agitation).

Nous avons obtenu pour la densité à 0° par rapport à l'eau à 0° la valeur $0,7450 + 0,0005$.

Les réactions sont comparables à celles de l'heptine.

M. André (1) qui, le premier, a préparé ce carbure par l'action

(1) E. ANDRÉ, *Thèse de doctorat, es-sciences*, Paris, 1912, page 19.

de la potasse pulvérisée sur le dibromure d'isoheptène indique comme point d'ébullition 92° à 93° et comme densité 0,7515 à 0°.

DÉCINE VRAI NORMAL $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^7 - \text{C} \equiv \text{CH}$.

Ce carbure n'avait pas encore été isolé. Le carbure de Reboul et Truchot préparé avec la potasse alcoolique et le décylène bromé $\text{C}^{10}\text{H}^{19}\text{Br}$, pour lequel les propriétés chimiques et la constitution ne sont pas indiqués par les auteurs, bout à 165° et a une densité de 0,784.

Le corps obtenu dans l'action de l'acétylène monosodé sur l'iodure d'octyle normal primaire possède une odeur faible, agréable de fruit, nullement alliée, rappelant celle des pommes reinette bien mûres. Il est incolore. Par distillation à l'air, le produit s'altère et passe entre 169° et 179°. Dans le vide, son point d'ébullition est net et constant; sous la pression de 13 m/m, il bout à 59°.

Ce corps cristallise facilement à $-40^\circ \pm 1^\circ$ et son point de fusion coïncide exactement avec le point de cristallisation.

La densité à 0°, par rapport à l'eau à 0°, est $0,7913 \pm 0,0005$.

Le chlorure cuivreux ammoniacal fournit un précipité jaune. L'azotate d'argent en solution alcoolique donne un précipité blanc abondant.

En solution ammoniacale le même sel donne un précipité blanc se formant lentement.

Le brôme et l'eau de brôme sont décolorés par ce carbure.

Le réactif de Denigès au sulfate mercurique fournit rapidement un précipité blanc abondant.

Action de l'iodomercure de potassium en solution alcaline.

Nous avons employé comme réactif celui qui a été utilisé par MM. Lebeau et Damiens (1) pour l'analyse des carbures d'hydrogène gazeux. Ces auteurs font une solution contenant :

25 gr. de biiodure de mercure.
30 gr. d'iodure de potassium.
100 gr. d'eau.

Ils alcalinisent au moment de l'emploi par un petit fragment de potasse fondue.

Ce réactif donne de très bons résultats avec les carbures acéty-

(1) LEBEAU et DAMIENS, *Comptes-Rendus*, tome 156, page 557, 1913.

léniques vrais jusqu'à l'hexine. On obtient des précipités blancs abondants. Avec les carbures homologues supérieurs qui sont très peu solubles dans l'eau, le précipité se fait plus lentement et même pas du tout pour le décène. Il est alors nécessaire de diluer la solution aqueuse d'iodomercure de potassium par son volume d'alcool à 95° puis, au moment de l'emploi, on ajoute une goutte de lessive de potasse pure pour chaque cc. de ce nouveau réactif. L'addition de l'alcali en présence d'alcool produit très lentement un précipité gris, mais celui-ci est inappréciable pendant les dix premières minutes. Il ne gêne pas dans la pratique, puisque le précipité que fournit le réactif avec les carbures acétyléniques vrais se forme immédiatement.

Les précipités obtenus sont blancs, abondants et souvent cristallisés.

Enfin, le décène réagit sur le sodammonium en fournissant un dérivé sodé blanc capable de régénérer le carbure acétylénique vrai primitif sous l'action de l'eau.

OCTODÉCÈNE VRAI NORMAL $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^{15} - \text{C} \equiv \text{CH}$

L'octodécène obtenu par l'acétylène monosodé et l'iodure de cétyle est un corps blanc solide, mou, qui se laisse désagréger facilement par pression avec une baguette de verre ; il est inodore. Purifié par cristallisation dans l'alcool, il fond à 22°5. Le même carbure régénéré de sa combinaison avec le sodium fond à 22°. (La combinaison sodée a été obtenue par l'action du sodammonium, puis elle a été lavée à l'éther et enfin traitée par l'eau qui régénère le carbure acétylénique vrai).

La combinaison de l'octodécène avec le nitrate d'argent, traitée par l'acide chlorhydrique dilué fournit un carbure qui, après avoir cristallisé dans l'alcool, fond à 21°5.

La densité de ce solide est égale à 0,8696 à 0°.

L'octodécène vrai a été préparé par Krafft et Reuter (1), au moyen de la potasse pulvérisée et du dibromure d'octodécène.

Ces auteurs indiquent 26° comme point de fusion et pour densité 0,7983 à 26°.

L'octodécène étant solide jusqu'à 22°5 réagit très mal avec le chlorure cuivreux ammoniacal. Le produit se colore en jaune, mais on n'obtient pas la formation d'un précipité net ou d'une pellicule irisée.

(1) KRAFFT et REUTER, *Berichte*, tome 25, p. 2248, 1892.

L'azotate d'argent en solution alcoolique donne un précipité tellement abondant, qu'on peut retourner le tube contenant le mélange sans que ce dernier s'écoule.

Le brome est rapidement absorbé, mais l'eau de brome n'est décolorée qu'à l'ébullition.

Avec le réactif de Denigès au sulfate mercurique, on obtient un précipité blanc très abondant, qui surnage le réactif.

L'octodécine ne fournit aucun précipité avec la solution aqueuse et alcaline d'iodomercurate de potassium. Au contraire, avec la solution hydroalcoolique on obtient un précipité très net. La sensibilité du réactif est de l'ordre de celle de la solution alcoolique de nitrate d'argent.

Comme l'octodécine est très peu soluble dans l'alcool et encore moins dans une solution hydroalcoolique, il arrive souvent qu'en ajoutant à de l'iodomercurate de potassium en solution aqueuse une solution alcoolique même étendue d'octodécine, il se produise un précipité avant l'addition de la lessive de potasse. Pour éviter cette cause d'erreur, on opère de la façon suivante :

A dix gouttes de solution alcoolique froide d'octodécine ou à trois gouttes de solution tiède, on ajoute 1 cc. d'alcool à 95°, puis un égal volume de solution aqueuse d'iodomercurate de potassium. On agite ; si la solution n'est pas claire, on filtre, puis on ajoute deux gouttes de lessive de potasse. On obtient un précipité blanc gélatineux qui, après quelques heures, se rassemble à la partie supérieure du liquide.

La nécessité d'employer un intermédiaire pour le dosage de l'iode dans l'iodure de cétyle au moyen du sodammonium et pour obtenir une réaction complète dans la préparation de l'octodécine nous a convaincu qu'il était également nécessaire d'employer un dissolvant pour faire réagir l'octodécine sur le sodammonium.

Dans un essai, nous avons utilisé 0 gr. 1778^e de sodium, 15 cc. d'ammoniac liquide et 1 gr. 93 d'octodécine dissous dans 6 cc. d'éther de pétrole, soit la quantité théorique de carbure acétylénique. La réaction a été très incomplète, même en agitant le mélange jusqu'à la température ordinaire ; en effet, la masse forme une pâte dans laquelle le sodammonium ne s'émulsionne pas. On a alors ajouté à nouveau 6 cc. d'éther de pétrole ; on a obtenu ainsi une masse plus fluide, dans laquelle le sodium s'est très bien divisé. On a condensé à nouveau sur ce mélange 15 cc. d'ammoniac liquide ; la réaction se produit vers -40° et elle est intégrale même avant qu'on soit revenu à la température ordinaire. On obtient une masse blanche ayant la consistance d'une pâte

ferme, les 12 cc. d'éther de pétrole devant être absorbés par le dérivé sodé.

Pour obtenir une réaction complète, il est donc nécessaire de dissoudre le carbure acétylénique dans environ cinq fois son poids d'éther de pétrole.

Le dérivé sodé, après avoir été lavé à l'éther pour le priver du carbure éthylénique, puis traité par l'eau en présence d'éther, fournit par évaporation de ce dissolvant, de l'octodécène fusible à 22°.

II. — CARBURES ÉTHYLÉNIQUES

PROPYLÈNE : $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH}^2$.

Le propylène obtenu dans l'action de l'acétylène monosodé sur l'iodure d'isopropyle a une odeur éthérée légèrement alliacée. Il bout à -44° . Cette détermination a été faite au moyen d'une pince thermoélectrique en fer-Constantan. Pendant l'ébullition du carbure, la température est restée absolument constante.

Nous avons constaté que le même gaz refroidi dans l'air liquide devenait d'abord visqueux, puis qu'il était facile de le faire cristalliser en agitant la masse refroidie avec l'extrémité de la pince thermoélectrique employée pour la mesure de la température.

Pendant le réchauffement, on ne peut observer le point de fusion que si l'appareil employé permet d'agiter soit le carbure, soit la pince thermoélectrique. Le propylène solidifié est, en effet, très mauvais conducteur de la chaleur. En suivant les conditions expérimentales indiquées à propos de l'heptène, on trouve que le propylène fond vers -180° ($\pm 2^\circ$).

La densité relative du gaz, par rapport à l'air, rapportée à 0° et 760 m/m., et déterminée avec l'appareil de MM. H. Moissan et H. Gautier, est 1,469, ± 0.006 . Dans une expérience, nous avons obtenu 1,467 : 95 cc. de gaz à 13° 4 et 769 m/m. pesant 0 gr. 1738 ; dans une autre, 1,4713 : 93 cc. 4 de gaz à 13° 4 et 768 m/m. pesant 0 gr. 1712.

La densité théorique est 1,450.

D'après Berthelot et Luca (1), ce gaz n'est pas condensé à -40° . Ladenburg et Krugel, en employant une pince thermoélectrique en platine et platine rhodié, ont indiqué comme point d'ébullition $-50^\circ 2 \pm 1^\circ$ (2), puis ils ont rectifié ce nombre en donnant $-48^\circ 2$

(1) BERTHELOT et LUCA, *Liebig's Annalen*, tome 92, p. 309, 1854.

(2) LADENBURG et KRUGEL, *Berichte der deutschen chem. Gesell.*, tome 32, p. 1818, 1899.

$\pm 1^\circ$ (1). Ils ont en outre indiqué que ce gaz ne se solidifiait pas dans l'air liquide.

Berthelot et Luca avaient trouvé 1,498 comme densité par rapport à l'air et, comme chiffre théorique, 1,478.

Nous avons également préparé du propylène en utilisant l'action de l'allylène sur le sodammonium.

Comme on opère en présence d'un léger excès d'allylène, le propylène contient une petite quantité de ce gaz. On l'élimine facilement par l'action de l'iodomercurate de potassium en solution alcaline. Après dessiccation du gaz, les combustions eudiométriques ont donné les résultats suivants :

	Analyse n° I		Analyse n° II	
Prise d'essai.....	0 cc. 44	Chiffre théorique	0 cc. 38	Chiffre théor.
Contraction	1 cc. 09	1 cc. 10	0 cc. 9	0 cc. 95
Acide carbonique..	1 cc. 30	1 cc. 32	1 cc. 15	1 cc. 14
Oxygène consommé	1 cc. 95	1 cc. 98	1 cc. 67	1 cc. 71

Le point d'ébullition et le point de fusion sont semblables à ceux du propylène préparé à partir de l'acétylène monosodé.

BUTYLÈNE : $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$.

Le carbure que nous avons préparé a été obtenu par action du butine sur le sodammonium. Cette préparation a été donnée avec détail à propos des propriétés du butine. L'odeur du butylène est étherée et alliagée. Ce gaz bout à -6° (détermination faite avec un thermomètre plongeant dans le gaz liquéfié).

D'après Wurtz (2), ce gaz bout à -5° .

Dans l'air liquide, il devient visqueux, mais nous n'avons pas pu arriver à amorcer la cristallisation ni par l'action du temps ni par l'agitation.

La densité théorique, par rapport à l'air est 1,933 à 0° et 760 m/m.

Nos déterminations, effectuées entre 11° et 13° , ont fourni les valeurs suivantes rapportées à 0° et 760 m/m : 1,961, 1,964 et 1,965, soit une moyenne de 1,96 $\pm 0,008$.

ISOBUTYLÈNE : $\text{CH} - \text{CH} = \text{CH}^2$.



L'isobutylène provenant de l'action de l'acétylène monosodé sur

(1) LADENBURG et KRUGEL, *Berichte der deutschen chem. Gesell.*, tome 33, p. 637, 1900.

(2) WURTZ, *Comptes-Rendus*, tome 68, p. 841, 1869.

l'iodure d'isobutyle possède une odeur éthérée et alliagée. Il bout à -6° . La température reste constante pendant toute la durée de l'ébullition.

Le gaz cristallise facilement dans l'air liquide en un solide blanc fusible à $-150^{\circ} \pm 2^{\circ}$.

La densité théorique à 0° et 760 m/m, par rapport à l'air, est 1,933.

Nous avons obtenu dans nos essais une valeur moyenne de 2,011 $\pm 0,008$, rapportée à 0° et 760 m/m.

Soit 2,015 : 99 cc. 15 à 13° et 749 m/m. 5 pesant 0 gr. 2434

et 2,008 : 99 cc. 45 à 12° et 758 m/m. pesant 0 gr. 2243.

L'isobutylène préparé au moyen de l'acétylène monosodé et de l'iodure de butyle tertiaire possède les mêmes constantes physiques : ébullition à -6° , fusion à $-150^{\circ} \pm 2^{\circ}$, densité de 2,011 $\pm 0,008$.

Les déterminations suivantes de densité ont été faites : 2,014 : 93 cc. 1 à $12^{\circ} 7$ et 753 m/m. pesant 0 gr. 2297 et 2,009 : 90 cc. 5 à $12^{\circ} 2$ et 758 m/m. pesant 0 gr. 2246.

D'après Boutlerow (1), l'isobutylène préparé à partir de l'alcool isobutylique bout à -6° . Le même corps obtenu en petite quantité au moyen de l'alcool butylique tertiaire distille de -7° à -8° .



Le carbure que nous avons préparé possède une odeur éthérée et alliagée. Sa distillation s'effectue entre 1° et 2° . Il devient solide dans l'air liquide et les cristaux formés fondent à $-120^{\circ} \pm 2^{\circ}$.

La densité théorique du gaz à 0° et 760 m/m., par rapport à l'air, est 1,933.

Nous avons obtenu à $12^{\circ} 4$ une valeur moyenne de 2,004 $\pm 0,008$ rapportée à 0° et 760 m/m.

soit 2,005 : 93 cc. 05 à $12^{\circ} 4$ et 759 m/m. pesant 0 gr. 2305.

et 2,003 : 93 cc. 1 à $12^{\circ} 4$ et 760 m/m. pesant 0 gr. 2306.

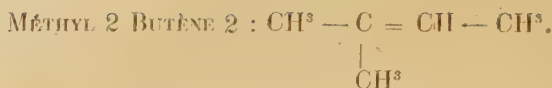
Le butène 2 fond à 3° d'après de Luynes (2) et à 1° d'après Lieben (3). Wislicenus, Talbot et Henze (4) ont isolé les deux isomères stéréochimiques et ils ont fourni comme points d'ébullition, 1° à $1^{\circ} 5$ pour le dérivé cis et $2^{\circ} 5$ pour le dérivé trans.

(1) BOUTLEROW, *Zeitschrift für Chemie* (Hubner), p. 236, 1870.

(2) DE LUYNES, *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, tome 2, p. 420, 1864.

(3) LIEBEN, *Liebig's Annalen*, tome 150, p. 108, 1869.

(4) WISLICENUS, TALBOT et HENZE, *Berichte über die Verhandl. der Kgl. Sachs. Gesellschaft der Wissenschaften*, p. 307, 1897.



Le carbure provenant de l'iodure d'amyle tertiaire et de l'acétylène monosodé bout de 37° à 39°. Il devient visqueux dans l'air liquide, puis il cristallise par agitation.

La cristallisation du liquide et la fusion du solide peuvent s'observer exactement à la même température, soit $-140^\circ \pm 2^\circ$.

La densité du liquide à 0° est de $0,6805 \pm 0,0005$.

Le Bel (1) l'a isolé à partir de l'alcool amylique ordinaire. Il forme un amylène par l'action du chlorure de zinc. Il fixe ensuite sur le carbure une molécule d'acide chlorhydrique et il décompose le chlorure formé par la potasse alcoolique. Le carbure ainsi obtenu bout à 36°-38° et sa densité est 0,6783.

Schiff (2), sans indiquer de préparation, donne comme point d'ébullition 36° 8, sous la pression de 752 m/m. 7 et, comme densité à 36° 8 : 0,6353.

HEXYLÈNE DE LA MANNITE.

Le carbure obtenu avec l'acétylène monosodé et l'iodure d'hexyle de la mannite possède une odeur assez voisine de celle du gaz d'éclairage. Il bout entre 64° et 67° sous la pression de 750 m/m. Dans l'air liquide, il devient très visqueux, puis il fournit une masse liquide, transparente comme du verre quand on opère sans agitation. La fusion du corps solide a lieu à $-170^\circ \pm 2^\circ$.

La densité du liquide à 0° est $0,6950 \pm 0,0005$.

L'hexylène préparé à partir du même iodure et de la potasse alcoolique bout à 68°-70° d'après Erlenmeyer et Wanklyn (3). Hecht et Strauss (4) indiquent 67° sous la pression de 737 m/m. 9 et comme densité 0,6997 à 0°.

Nous avons déjà mentionné que l'iodure d'hexyle de la mannite est un mélange de divers isomères et que Welt trouve également un mélange dans l'hexylène dérivé de cet iodure.

(1) LE BEL, *Bulletin de la Société Chimique de France*, tome 25, p. 547, 1876.

(2) SCHIFF, *Liebig's Annalen*, tome 223, p. 65, 1884.

(3) ERLENMEYER et WANKLYN, *Liebig's Annalen*, tome 135, p. 141, 1865.

(4) HECHT et STRAUSS, *Liebig's Annalen*, tome 172, p. 62, 1874.

OCTYLÈNE.

Le carbure que nous avons isolé bout à 122°-123° sous la pression de 740 m/m. Dans l'air liquide, il devient solide et les cristaux ainsi formés fondent à $-98^{\circ} \pm 2^{\circ}$.

La densité du liquide à 0° est 0,7387.

Seul parmi tous les carbures éthyléniques que nous avons préparés, ce corps ne fournit pas de précipité jaune citron avec le réactif de Denigès au sulfate mercurique. On n'obtient qu'un composé blanc solide se formant lentement à l'ébullition.

L'octylène obtenu à partir de l'iodure de capryle bout, d'après Lachowicz (1), à 122°4 sous la pression de 739 m/m. Sa densité est de 0,7222 à 22°.

Ses constantes physiques l'ont fait considérer comme identique à l'octylène normal $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)^6 - \text{CH} = \text{CH}_2$ préparé par Möslinger (2) par déshydratation de l'alcool octylique normal primaire au moyen de l'acide iodhydrique. Le carbure bout alors à 122°-123° et a pour densité 0,7217 à 17°.

Schiff (3), sans indiquer la préparation du carbure, donne comme point d'ébullition 124°6 sous la pression de 769 m/m 6 et pour densité 0,6306 à 124°6.

Nous rapportons dans le tableau suivant les constantes physiques des carbures acétyléniques vrais et des carbures éthyléniques que nous avons préparés au moyen de l'acétylène monosodé. En regard, nous indiquons les données anciennes relatives aux mêmes carbures obtenus au moyen de la potasse sur les dérivés halogénés correspondants.

(1) LACHOWICZ, *Liebig's Annalen*, tome 220, p. 185, 1883.

(2) MÖSLINGER, *Liebig's Annalen*, tome 185, p. 52, 1877.

(3) SCHIFF, *Liebig's Annalen*, tome 223, p. 65, 1884.

	POINT D'ÉBULLITION		POINT DE FUSION		DENSITÉ RELATIVE à 0° et 760 mm PAR RAPPORT À L'AIR	
	Données anciennes	Carbure obtenu au moyen de C ² NaH	Données anciennes	Carbure obtenu au moyen de C ² NaH	Données anciennes	Carbure obtenu au moyen de C ² NaH
<i>Carbure actylénique vrai</i>						
Acétylène	Point de sublimation : — 82°4	»	(Ladenburg et Krugel)	»	»	»
Allylène	— 23°5 (Lespieau et Chavanne)	— 23°5	— 110° (Lesp. et Chav.)	— 110°	théorie 1.3812	4.412
Eutène normal	14°14'5 (Reboul) 18°5 (Dupont)	8°3	— 130° (Dupont)	— 137°	théorie 1.863	1.912
Penline normal	48°50° (Friedel) (Faworsky)	40°	»	— 93°	par rapport à l'eau	0,7221 à 0°/0°
Hexène normal	68°70° (Faworsky) 70°72° (Welt)	71°5, 72°	»	— 150°	—	0,736 à 0°/0°
Heptène normal	102° (Béhal) 99° (Moureu)	98° à 99°	»	— 80° corps impur	0,7384 12°6 (Moureu)	(Lebeau et Picon) 0,760 à 0°/0°
Isoheptène	92°-93° (André)	92°-93°	»	— 123°	0,7515 à 0° (André)	0,745 à 0°/0°
Décène normal	»	»	»	— 40°	»	0,791 à 0°/0°
Octodécène norm.	180° sous 15 m/m (Krafft et Reuter)	59° sous 13 m/m	26° (Krafft et Reuter)	22°5	0,7983 à 26° (Krafft et Reuter)	0,8696 à 0°/0°
<i>Carbure éthylénique.</i>						
Propylène	— 48°2 (Ladenburg et Krugel)	— 44°	ne cristallise pas dans l'air liquide (Ladenburg et Krugel)	— 180°	par rapport à l'air Théorie 1.450	1.469
Butylène	— 5° (Wuriz)	— 6°	»	ne cristallise pas dans l'air liquide	1.923	1.96
Isobutylène de l'alcool isobutylique.	— 6° (Boutlerow)	— 6°	»	— 130°	—	2.011
— de l'alcool butylique tertiaire.	— 7° — 8° (Boutlerow)	— 6°	»	— 150°	—	2.011
Butène 2	3° (de Luynes) 1° (Lieben)	1° à 2°	»	— 120°	—	2.004
Méthyl 2 Butène 2	36°-38° (Le Bel) 36°8 (Schiff)	37°-39°	»	— 140°	0,6783 (Le Bel)	0,8605 à 0°/0°
Hexylène de la Mannite (mélangé d'isomères)	68°-70° (Erlenmeyer et Wanklyn) 67° Hecht et Strauss	64°-67°	»	— 170°	0,6997 à 0° (Hecht et Strauss)	0,695 à 0°/0°
Octylène de l'iodure de capryle.	122°4 (Lachowicz)	122°-123°	»	— 9°	0,7222 à 22° (Lachowicz)	0,7387 à 0°/0°

CHAPITRE VI

Exposé général des résultats obtenus

Les résultats de nos recherches peuvent être groupés ainsi :

I. — FORMATION DES CARBURES ACÉTYLÉNIQUES VRAIS.



Tout dérivé monohalogéné d'un carbure fournit, en réagissant sur l'acétylène monosodé, un carbure acétylénique vrai par fixation du radical $\rightarrow C \equiv CH$ lorsque l'atome d'halogène est fixé à l'extrémité de la chaîne carbonée et, qu'en outre, cette chaîne n'est pas ramifiée sur le carbone voisin de son extrémité. L'atome de carbone terminal et l'atome de carbone voisin sont alors liés chacun à deux atomes d'hydrogène.

La formule générale représentant cette formation est la suivante :



Tous les carbures obtenus seront du type $R - CH^2 - CH^2 - C \equiv CH$. Sauf l'allylène $CH^3 - C \equiv CH$ et le phénylpropine $C^6H^5 - CH^2 - C \equiv CH$ seconds termes de la série grasse et de la série cyclique.

Les carbures préparés ainsi sont : l'allylène, le butine, le pentine, l'hexine, l'heptine, l'isoheptine, le décine, l'octodécine, le phénylpropine.

La réaction est complète et se fait sans réactions secondaires.

Pour l'allylène à la température de.....	—50°
le butine à.....	—40°
le pentine et l'hexine à.....	—20°
l'isoheptine à.....	—15°

Avec l'heptène et le décène, il faut atteindre la température ordinaire et la réaction se complique de la formation de produits de condensation.

Pour l'octodécène, il faut opérer en présence d'un dissolvant tel que l'éther de pétrole. Enfin le phénylpropène se produit à -40° .

Pour isoler ces carbures, on les sépare de l'ammoniac employé comme dissolvant en éliminant ce dernier soit par l'action d'une solution diluée d'acide sulfurique (allylène, butène et pentène), soit par distillation fractionnée (hexène, isoheptène, heptène), soit enfin par l'action du vide (décène, octodécène, phénylpropène).

La purification diffère suivant les carbures préparés : pour l'allylène et le butène, on enlève les traces d'acétylène au moyen d'un réactif des carbures acétyléniques vrais : chlorure cuivreux ammoniacal ou nitrate d'argent pulvérisé ; pour le pentène, l'hexène et l'isoheptène, la simple distillation suffit. L'heptène doit être séparé des produits de condensation par l'action du sodammonium, le décène par distillation dans le vide, l'octodécène par cristallisation dans l'alcool, le phénylpropène par cristallisation dans l'éther de pétrole.

Les rendements sont de 96,4 % pour l'allylène.

—	81 %	pour le butène.
—	80 %	pour l'octodécène.
—	80 %	pour l'hexène.
—	72 %	pour le pentène.
—	70 %	pour l'isoheptène.
—	65,4 %	pour le décène.
—	40 %	pour l'heptène.

Il ne se produit pas de réactions secondaires, sauf dans les cas où l'on opère à la température ordinaire ; il y a alors formation de produits de condensation.

Nous n'avons pu caractériser la présence de carbures éthyléniques (vérifiés pour le pentène) ou la production d'amines par action de l'ammoniac sur le dérivé halogéné (essayé pour le butène).

Dans le tableau suivant, nous avons rassemblé les données principales de la préparation des carbures acétyléniques obtenus.

Dérivé halogéné employé	Carbure obtenu	Tempér. de réaction	Rendement
CH^2X	$\text{CH}^3 - \text{C} \equiv \text{CH}$ (allylène)	-50°	93,4 $\frac{0}{0}$ (1)
$\text{CH}^3 - \text{CH}^2\text{X}$	$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{C} \equiv \text{CH}$ (butine)	-40°	81 $\frac{0}{0}$
$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{I}$	$\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^2 - \text{C} \equiv \text{CH}$ (pentine)	-20°	72 $\frac{0}{0}$
$\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^2 - \text{CH}^2\text{I}$	$\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^3 - \text{C} \equiv \text{CH}$ (hexine)	-20°	80 $\frac{0}{0}$ (1)
$\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^3 - \text{CH}^2\text{I}$	$\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^4 - \text{C} \equiv \text{CH}$ (heptine)	15°	40 $\frac{0}{0}$ (2)
$\begin{array}{c} \text{CH}^3 - \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{I} \\ \\ \text{CH}^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}^3 - \text{CH} - (\text{CH}^2)^2 - \text{C} \equiv \text{CH}^3 \\ \\ \text{CH}^3 \end{array}$ (isoheptine)	-15°	70 $\frac{0}{0}$ en opérant à la température ordinaire.
$\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^6 - \text{CH}^2\text{I}$	$\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^7 - \text{C} \equiv \text{CH}$ (décine)	15°	65,4 $\frac{0}{0}$ (2)
$\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^{14} - \text{CH}^2\text{I}$	$\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^{15} - \text{C} \equiv \text{CH}$ (octodécine)	15°	80 $\frac{0}{0}$ (2)
$\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2\text{Cl}$	$\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{C} \equiv \text{CH}$ (phénylpropine)	-40°	

II. — FORMATION DES CARBURES ÉTHYLÉNIQUES : $\text{R} - \text{CR}_1 = \text{CR}_2\text{R}_3$

Tout dérivé halogéné d'un carbure fournit, en réagissant sur l'acétylène monosodé, un carbure éthylnique par perte d'une molécule d'hydracide si l'atome de carbone portant l'halogène et l'atome de carbone voisin ne sont pas liés chacun à deux atomes d'hydrogène.

La formule de la réaction est alors :



Nous avons ainsi obtenu le propylène, l'isobutylène, le butène 2, le méthyl 2-butène 1, le méthyl 2-butène 2, l'hexylène dérivé de la mannite et l'octylène dérivé de l'alcool caprylique.

La réaction est complète. Elle se fait sans réactions secondaires

(1) Carbure obtenu en collaboration avec M. Lebeau.

(2) Il se forme également des produits de condensation.

à la température ordinaire à l'autoclave, mais après un contact assez prolongé maintenu avec agitation.

L'isolement de ces carbures éthylniques se fait en séparant d'abord l'ammoniac par une solution diluée d'acide sulfurique. Les produits sont ensuite séchés, condensés à -80° , puis purifiés au moyen du nitrate d'argent pulvérisé qui précipite l'acétylène dissous et les traces de carbures acétylniques vrais liquides provenant des impuretés des dérivés halogénés employés. Enfin, ils sont distillés.

Dans le cas de l'octylène, on laisse l'ammoniac se dégager à la température ordinaire, puis dans le vide. On extrait ensuite le carbure au moyen de l'éther.

Les rendements sont pour l'isobutylène (de l'iodure d'isobutyle)	95 %
Pour l'octylène.....	84 %
Pour le propylène.....	83 %
Pour l'isobutylène (de l'iodure de butyle tertiaire).....	80 %
Pour l'hexylène.....	79 %
Pour le méthyl 2 butène 2.....	76 %
Pour le butène 2.....	75 %

Ces rendements tous satisfaisants permettent de considérer cette réaction comme capable de fournir une méthode de préparation lorsque la potasse alcoolique fournit de mauvais rendements.

Le mécanisme de la formation des carbures acétylniques vrais ou des carbures éthylniques par l'action de l'acétylène monosodé sur les dérivés halogénés n'a pu être démontré ; toutefois, nous avons vérifié que la formation des carbures éthylniques n'est pas due à l'action de la présence de traces d'eau ou aux réactions secondaires qui peuvent prendre naissance par l'action de l'ammoniac liquide sur les dérivés halogénés.

Nous avons alors conclu que cette formation de carbures éthylniques dans l'ammoniac liquide était bien due à une propriété de l'acétylène monosodé.

Le tableau suivant fournit les principaux résultats concernant la production des carbures éthylniques par cette méthode :

Dérivé halogéné employé	Carbure obtenu	Tempér. de réaction	Rendement
$\text{CH}^3 - \text{CHX} - \text{CH}^3$	$\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH}^2$ (propylène)	15°	83 %
$\text{CH}^3 - \underset{\text{CH}^3}{\text{CH}} - \text{CHI}$	$\text{CH}^3 - \underset{\text{CH}^3}{\text{C}} = \text{CH}^2$ (isobutylène)	»	95 %
$\text{CH}^3 - \text{CHI} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$	$\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3$ (butène 2)	»	75 %
$\text{CH}^3 - \underset{\text{CH}^3}{\text{CI}} - \text{CH}^3$	$\text{CH}^3 - \underset{\text{CH}^3}{\text{C}} = \text{CH}^2$ (isobutylène)	»	80 %
$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \underset{\text{CH}^3}{\text{CH}} - \text{CHI}$	$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \underset{\text{CH}^3}{\text{C}} = \text{CH}^2$ (méthyl 2 butène 1)	»	80 %
$\text{CH}^3 - \underset{\text{CH}^3}{\text{CI}} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$	$\text{CH}^3 - \underset{\text{CH}^3}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}^3$ (méthyl 2 butène 2)	»	76 %
$\begin{cases} \text{CH}^3 - \text{CHI} - (\text{CH}^2)^3 - \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CHI} - (\text{CH}^2)^2 - \text{CH}^3 \end{cases}$	(hexylène)	»	79 %
$\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^5 - \text{CHI} - \text{CH}^3$	$\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^5 - \text{CH} = \text{CH}^2$ (octylène)	»	84 %

III. — RÉACTIONS DANS LESQUELLES LE DÉRIVÉ HALOGÉNÉ N'EST PAS ATTAQUÉ OU SEULEMENT PARTIELLEMENT TRANSFORMÉ

Certains dérivés halogénés ne réagissent pas avec l'acétylène monosodé. Ce sont les dérivés des carbures cycliques portant un atome d'halogène sur le noyau.

Les composés suivants ont été essayés : benzène monochloré et monoiodé, toluène parachloré, naphthaline α bromée, anthracène dibromé. Le benzène monoiodé et la naphthaline α bromée fournissent cependant une très faible proportion de produits goudronneux dont l'étude n'a pas été poursuivie.

Il n'est pas impossible que la présence d'un catalyseur ou que des conditions expérimentales spéciales puissent conduire à la transformation intégrale de ces dérivés sous l'action de l'acétylène monosodé ; mais nos essais dans cette voie ont été négatifs jusqu'à ce jour.

IV. — REMARQUES SUR LA RELATION EXISTANT ENTRE LA CONSTITUTION D'UN CARBURÉ ET SON ACTION SUR L'ACÉTYLÈNE MONOSODÉ

La solution d'acétylène monosodé dans l'ammoniac liquide est un réactif capable de fournir des indications sur la constitution d'un carbure monohalogéné ou de l'alcool dont il représente l'éther.

L'alcool de formule générale $R-CH^2-CH^2OH$ donnera, après transformation en iode, un carbure acétylénique vrai : $R-CH^2-CH^2-C \equiv CH$.

Tout autre alcool conduira à un carbure éthylnique : $R-CH=CH^2$.

En adoptant un dispositif expérimental permettant d'opérer à l'abri de toute trace d'eau, on pourra, d'une façon générale, effectuer le dosage des alcools de formule $R-CH^2-CH^2OH$ contenus dans les alcools ne possédant pas ce groupement.

Nous avons obtenu, en effet, en partant de l'iodure d'isobutyle et en tube scellé un rendement intégral en isobutylène et acétylène.

Si on opère avec les alcools en C^3 et C^4 , ceux répondant à la formule $R-CH^2-CH^2OH$, donnent des carbures acétyléniques liquides ; les autres fournissent des carbures éthylniques gazeux et un volume égal d'acétylène. Le dosage sera donc déterminé par la mesure du volume de gaz recueilli et son analyse.

Pour les alcools au-dessus de C^4 , les carbures éthylniques produits sont liquides ; on peut cependant déterminer le volume qu'ils occuperaient à l'état gazeux du volume de l'acétylène dégagé qui est égal au leur.

On peut, au lieu de peser la quantité du dérivé halogéné utilisé, doser l'iode passé pendant la réaction à l'état d'iodure de sodium, et on en déduira avec une approximation suffisante le poids du dérivé halogéné.

La même étude nous permet encore de différencier les dérivés halogénés suivant la facilité avec laquelle ils fournissent des carbures éthylniques.

L'acétylène monosodé nous montre, en effet, avec netteté que, lorsque dans le carbure monohalogéné les deux atomes de carbone qui sont destinés à porter la liaison éthylnique sont tous deux reliés à deux atomes d'hydrogène, le dérivé halogéné est alors plus stable et ne fournit pas de carbure éthylnique avec l'acétylène monosodé.

Les réactifs anciens capables de transformer les dérivés halo-

gènes en carbures éthyleniques ne permettent pas d'atteindre cette conclusion.

La potasse, employée le plus souvent en solution alcoolique, fournit une réaction tellement générale qu'on ne peut faire de différenciations entre les divers composés halogénés.

L'action de l'eau sur les éthers des alcools tertiaires (1) montre, par contre, nettement que ce sont eux qui, parmi les dérivés halogénés, fournissent le plus facilement les carbures éthyleniques.

Enfin, divers réactifs par action sur les carbures monohalogénés donnent, dans des réactions secondaires, des carbures éthyleniques en proportions variables, suivant les corps employés. Toutefois, aucune étude systématique n'a été faite pour en déduire des renseignements sur la stabilité comparée de ces composés.

Nous citerons l'action du sodammonium, l'action de l'amidure de sodium, celle de l'ammoniac en solution aqueuse ou alcoolique et même celle du sodium.

Au point de vue de leur transformation en carbures éthyleniques, on peut classer les iodures alcooliques dans l'ordre suivant, en commençant par les actions les plus faciles :

Ethers d'alcools tertiaires (décomposés par l'eau).

Ethers d'alcools secondaires.

Ethers d'alcools primaires ramifiés sur les deux atomes de carbone qui portent la liaison éthylenique (décomposés par C^2NaH).

Ethers d'alcools primaires normaux ou ramifiés, autres que les précédents (ne donnant pas de dérivés éthyleniques avec C^2NaH).

Nous pouvons ajouter que, en ce qui concerne l'éthérification des alcools par l'acide iodhydrique, les résultats de M. Norris et les nôtres permettent de classer les alcools dans un ordre différent, en considérant les rendements obtenus.

Les meilleurs résultats s'observent avec :

les alcools secondaires à chaîne normale,

puis les alcools tertiaires (on peut les considérer comme étant des corps à fonction alcool secondaire ramifiée).

Les alcools primaires à chaîne normale

et les alcools primaires à chaîne ramifiée (l'alcool isoamylique donne de meilleurs rendements que l'alcool isobutylique pour lequel la ramification est plus près de la fonction alcool).

Dans ces deux listes, les alcools primaires réagissent le plus difficilement et l'action des trois séries différentes d'alcools est

(1) DOBBIN, *Journal of the Chemical Society*, tome 37, p. 236, 1880.

BOUTLEROW, *Zeitschrift für Chemie*, p. 362, 1867.

comparable ; par contre, il y a inversion en ce qui concerne le rôle des ramifications des chaînes carbonées. Pour l'éthérification, les ramifications sont néfastes ; pour la formation de carbures éthyléniques elles sont propices.

V. — REMARQUES CONCERNANT LA PURETÉ DES PRODUITS OBTENUS

L'étude du mode d'action de l'acétylène monosodé sur les carbures monohalogénés et la connaissance des propriétés physiques des carbures obtenus dans ces différentes expériences, nous permettent de discuter la pureté des divers produits que nous avons préparés.

En ce qui concerne les carbures acétyléniques vrais, on obtient des corps très purs jusques et y compris l'hexine. Leurs points d'ébullition peuvent être considérés comme exacts à un demi degré près, et leur point de fusion à 2 degrés.

Cependant, certains de nos résultats sont en contradiction avec ceux qui ont été fournis par les anciens auteurs. Ces carbures sont, en effet, des corps extrêmement fragiles qui sont fortement altérés lors des préparations par la potasse alcoolique, parfois employée en tube scellé. Sauf dans le cas de l'allylène, les purifications sont impuissantes pour régénérer un corps parfaitement pur.

M. Moureu (1), a indiqué en effet, que dans la régénération des carbures acétyléniques par l'action de l'acide chlorhydrique dilué sur leurs dérivés cuivreux, le produit obtenu contenait toujours une petite quantité de chlore.

Nous avons indiqué à propos du butine que le dérivé sodé de ce carbure préparé avec du butine très pur fournit par l'action de l'eau même à 0°, un butine dont le point d'ébullition a une valeur moins fixe que le corps dont on était parti. En outre la densité du carbure à l'état gazeux montre aussi que le corps régénéré est moins pur ; il est plus dense.

On peut donc dire que tout traitement chimique atteignant la molécule d'un carbure acétylénique vrai semble, en plus de la réaction principale qu'il fournit, détruire ou condenser une certaine partie du carbure. Aussi les corps les plus purs nous ont toujours été fournis directement par leur préparation dans l'ammoniac liquide.

La température basse employée évite toute condensation et dans

(1) MOUREU, *Annales de Chimie et de Physique*, 8^e série, tome 7, p. 541, 1906.

ce mode de formation l'influence des réactions secondaires, pour la plupart des cas, devient à peu près nulle.

Nous devons cependant ajouter que pour l'allylène nous avons retrouvé avec le gaz que nous avons préparé, les constantes physiques indiquées par MM. Lespieau et Chavanne pour le gaz obtenu dans l'action de la soude alcoolique sur le bromure de propylène ; mais ce produit fut ensuite très soigneusement purifié au moyen d'une précipitation par le chlorure cuivreux ammoniacal. Après lavage du précipité, on traita celui-ci par l'acide chlorhydrique dilué et tiédi ; enfin, on lava complètement le gaz à l'eau, on le sécha sur du chlorure de calcium, de la potasse fondue et on le purifia dans l'appareil de Moissan.

Un traitement aussi long et minutieux permet donc de purifier un gaz de structure simple comme l'allylène. Il n'en est plus de même pour les carbures homologues ; par exemple le butine préparé par M. Dupont et purifié au moyen de l'azotate d'argent a un point d'ébullition supérieur de 10° à celui du carbure pur.

De plus l'acétylène monosodé ne fournissant jusques et y compris l'hexine aucuns carbures acétyléniques vrais isomères, il en résulte que les impuretés des dérivés halogénés employés (en tant qu'isomères) ne peuvent souiller le carbure préparé.

A partir de l'heptine et de l'isoheptine, nous constatons la présence possible de carbures isomères, on ne peut donc plus garantir une exactitude aussi grande pour les constantes physiques observées.

En ce qui concerne les *carbures éthyléniques*, nous ferons remarquer que les constantes physiques ont été absolument identiques pour l'isobutylène provenant, soit de l'iodure d'isobutyle, soit de l'iodure de butyle tertiaire (points d'ébullition et de fusion, densité). Boutlerow avait observé des points d'ébullition un peu différents pour les carbures obtenus au moyen de la potasse et des mêmes iodures alcooliques.

D'autre part, les températures d'ébullition non constantes du méthyl 2 butène 2, de l'hexylène de la mannite et de l'octylène de l'iodure de capryle sont dues à la présence d'impuretés dans les iodures alcooliques employés.

VI. — REMARQUES CONCERNANT LES CONSTANTES PHYSIQUES DES CARBURES ACÉTYLÉNIQUES VRAIS ET ÉTHYLÉNIQUES PRÉPARÉS.

En ce qui concerne la valeur même des constantes physiques dé-

terminées, on observe que, depuis le second terme de la série des carbures acétyléniques vrais jusqu'à l'hexine, la différence entre les points d'ébullition des homologues est une quantité fixe de $31^{\circ}5$ à 32° . D'après les données anciennes, au contraire, les intervalles entre les températures d'ébullition des premiers termes de la série des carbures acétyléniques vrais diminuaient progressivement. Il fallait arriver à des termes plus élevés pour trouver des différences constantes. Les carbures acétyléniques se conduisaient, du reste, comme les carbures éthyléniques et les carbures saturés. Nous voyons maintenant qu'au contraire, les premiers de ces carbures se différencient des autres par cette propriété que pour les premiers termes de la série la différence entre les points d'ébullition est une quantité fixe.

Les points de fusion que nous avons déterminés sont des constantes physiques qui n'avaient pas encore été indiquées sauf pour l'allylène, le butine et l'octodécène.

Les différentes valeurs que nous avons obtenues ne permettent, du reste, de tirer aucune conclusion d'ordre général.

Pour les carbures acétyléniques vrais on observe un premier minimum (relatif) avec le butine, et un second minimum (absolu) avec l'hexine dont la solidification est particulière et conduit à un corps vitreux.

Parmi les carbures éthyléniques, nous n'avons pu faire cristalliser le butylène qui reste visqueux dans l'air liquide. Par contre, nous avons obtenu le propylène cristallisé. Ladenburg et Krugel n'y étaient pas parvenus.

La suite des points de fusion permet d'observer comme pour les carbures acétyléniques vrais un minimum (cette fois-ci absolu) pour le terme en C^4 (butylène).

Les points de fusion des trois butylènes isomères sont fort différents : Celui du butylène n'a pu être observé car il est au-dessous de -192° . L'isomère à chaîne ramifiée (isobutylène) fond à -150° . L'isomère à chaîne linéaire (butène 2) fond à -120° .

Les densités des gaz par rapport à l'air montrent que toutes ont une valeur légèrement supérieure à la théorie.

La différence est de 0,019 pour le propylène, de 0,027 pour le butylène, de 0,031 pour l'allylène, de 0,049 pour le butine, de 0,071 pour le butène 2, de 0,078 pour l'isobutylène.

En résumé,

1° Dans le cours de ce travail, en étudiant la généralisation de

l'action de l'acétylène monosodé sur les dérivés halogénés, nous avons établi que lorsque ces derniers répondent à la constitution $R-CH^2-CH^2X$, il se formait des carbures acétyléniques vrais représentés par la formule générale suivante :



Nous avons préparé par cette méthode le butine, le pentine, l'heptine, l'isoheptine, le décine, l'octodécine et le phénylpropine.

2° Si les dérivés halogénés ne correspondent plus à la première formule donnée ci-dessus et sont du type $R-CHR_1-CR_2R_3X$, il ne se forme plus de carbure acétylénique vrai mais des carbures éthyléniques $R-CR_1=CR_2R_3$. Nous avons obtenu par ce procédé le propylène, l'isobutylène, le butène 2, le méthyl 2 butène 2, l'hexylène à partir de la mannite et l'octylène.

3° Les dérivés des carbures cycliques halogénés sur le noyau ne réagissent pas ou seulement d'une façon très incomplète. Ce sont ainsi comportés : le benzène monoiodé, le benzène monochloré, le toluène monochloré, la naphthaline α bromée et l'anthracène dibromé.

4° Pour tous les carbures étudiés, nous avons déterminé le point d'ébullition, le point de fusion et la densité, valeurs parfois différentes de celles antérieurement données.

5° La détermination des constantes physiques des premiers termes de la série des carbures acétyléniques vrais faite sur des corps d'une grande pureté nous a permis de constater que depuis le second terme jusqu'à l'hexine, la différence entre les points d'ébullition des homologues est une quantité fixe de $31^{\circ}5$ à 32° .

6° Nous avons étudié l'action du sodammonium sur les carbures acétyléniques vrais et préparé leurs dérivés sodés.

7° Dans le cours de ces recherches, nous avons eu l'occasion d'étudier l'action de l'ammoniac liquide sur quelques iodures alcooliques. D'une façon générale, ces corps sont transformés lentement avec formation d'un mélange d'amines primaire, secondaire et tertiaire avec tendance, si le contact est suffisamment prolongé, à la prédominance de l'amine tertiaire. Il est très vraisemblable que si l'action était poursuivie pendant un temps suffisant, on aboutirait à la formation du sel d'ammonium quaternaire.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
CHAPITRE PREMIER. — <i>Historique de l'acétylène monosodé</i>	9
CHAPITRE II. — <i>Préparation et purification des matières premières.</i>	
Dérivés halogénés. Ethérification des alcools par l'acide iodhydrique gazeux	12
Iodure d'amyle tertiaire	13
— d'octyle normal primaire	15
— de capryle	15
— de cétyle (dosage de l'iode par le sodammonium).....	16
— d'amyle primaire normal	18
— d'isoamyle	18
Conclusions	20
Ammoniac liquide	22
Acétylène	22
CHAPITRE III. — <i>Action de l'ammoniac liquide sur quelques dérivés halogénés.</i>	
<i>Action de l'ammoniac liquide sur quelques dérivés halogénés.</i>	
Historique	23
Iodure d'éthyle	24
— de propyle.....	26
— d'isobutyle	26
— de sodium	27
CHAPITRE IV. — <i>Action de l'acétylène monosodé sur les carbures d'hydrogène monohalogénés.</i>	
Préparation de l'acétylène monosodé	32
— du butine normal.....	34
— du pentine vrai.....	37
— du propylène	39
— de l'isobutylène	44
— du butène 2	52
— de l'isobutylène	53
— de l'heptène vrai normal	54
— de l'isoeptène vrai	59
— du méthyl 2 butène 2.....	61
— de l'hexylène	62
— du décène vrai normal	63

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Détermination des constantes critiques ; application
à l'allylène.

Vu et approuvé :

Paris, le 2 juin 1919.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 2 juin 1919.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. POINCARÉ

Typ. A. DAVY, 52, rue Madame, Paris-VI^e.

